

00839.000451



0480
01-24-02
3
PATENT APPLICATION #3

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
: Examiner: Not Yet Assigned
TOMOYA YAMAMOTO ET AL.)
: Group Art Unit: Not Yet Assigned
Application No.: 10/023,930)
: Filed: December 21, 2001)
: For: ION CONDUCTOR STRUCTURAL)
: BODY, PROCESS FOR)
: PRODUCING SAID ION)
: CONDUCTOR STRUCTURAL)
: BODY, RECHARGEABLE)
: BATTERY PROVIDED WITH)
: SAID ION CONDUCTOR)
: STRUCTURAL BODY AND)
: PROCESS FOR PRODUCING)
: SAID RECHARGEABLE)
: BATTERY) February 7, 2002

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT


Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is
a certified copy of the following foreign application:

2000-388370, filed December 21, 2000

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

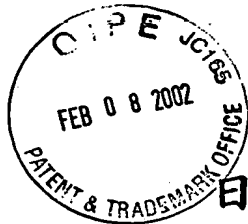
Respectfully submitted,



Attorney for Applicants
Registration No. 48,512

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3801
Facsimile: (212) 218-2200

NY_MAIN 236906 v 1



CFL 325 US

#3

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年12月21日

出願番号

Application Number:

特願2000-38837-0

[ST.10/C]:

[JP2000-388370]

出願人

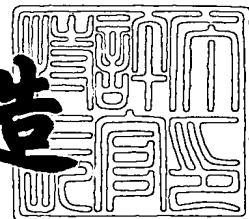
Applicant(s):

キヤノン株式会社

2002年 1月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3117211

【書類名】 特許願

【整理番号】 4324008

【提出日】 平成12年12月21日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H01M 10/00

【発明の名称】 イオン伝導構造体、二次電池及びそれらの製造方法

【請求項の数】 131

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 山本 智也

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 赤坂 聡文

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 川上 総一郎

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

【識別番号】 100069017

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 徳廣

【電話番号】 03-3918-6686

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015417

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703886

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 イオン伝導構造体、二次電池及びそれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子マトリックス及び支持電解質から主として構成されるイオン伝導構造体において、高分子マトリックスが親水性セグメントと疎水基からなる側鎖を有する疎水性セグメントから構成された高分子鎖から構成され、該高分子鎖の主鎖部と疎水性セグメントの側鎖部が配向性を有し、かつ架橋構造を有することを特徴とするイオン伝導構造体。

【請求項 2】 前記高分子鎖の主鎖部と疎水性セグメントの側鎖部の配向方向が異なる方向である請求項 1 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 3】 前記疎水性セグメントの側鎖部の配向方向が高分子鎖の主鎖部の配向方向に対して垂直方向である請求項 2 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 4】 前記イオン伝導構造体の形状がフィルム状である請求項 1 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 5】 前記疎水性セグメントの側鎖部の配向方向がフィルムの最も広い面に対して実質的に垂直である請求項 1 又は 4 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 6】 前記高分子鎖の主鎖部の配向方向がフィルムの最も広い面に対して実質的に平行である請求項 1 又は 4 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 7】 前記イオン伝導構造体が異方イオン伝導性を有する請求項 1 乃至 6 のいずれかの項に記載のイオン伝導構造体。

【請求項 8】 前記イオン伝導構造体が、フィルムのも最も広い面方向と垂直方向とで異方イオン伝導性を有する請求項 7 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 9】 前記イオン伝導構造体がゲル状である請求項 1 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 10】 前記架橋構造が共有結合からなる請求項 1 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 11】 前記親水性セグメントが、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-COO^-$ （カルボン酸基）、 $-CONH-$ 、 $-CONR-$ 、 $-OCONH-$ 、 $-OH$ 、 $-CN$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH-$ 、 $-NHR-$ 、 $-NR_2$ 、 $-NH_3^+$ 、

$-\text{NRH}_2^+$, $-\text{NR}_2\text{H}^+$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{SO}_3^-$ (スルホン酸基), $-\text{SH}$ (Rはアルキル基) から成る群から選ばれる少なくとも一種以上の結合もしくは官能基を有するセグメントである請求項1記載のイオン伝導構造体。

【請求項12】 前記親水性セグメントが、 $-\text{COO}^-$ (カルボン酸基), $-\text{CONH}_2$, $-\text{CONHR}$, $-\text{OH}$, $-\text{CN}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NRH}_2^+$, $-\text{NR}_2\text{H}^+$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3^-$ (スルホン酸基), $-\text{SH}$ (Rはアルキル基) から成る群から選ばれる少なくとも一種以上の親水基を有するセグメントである請求項1記載のイオン伝導構造体。

【請求項13】 前記疎水性セグメントの側鎖部の疎水基が、炭素数6以上のアルキル基を有する基である請求項1記載のイオン伝導構造体。

【請求項14】 前記疎水性セグメントの側鎖部の疎水基が、炭素数6以上の直鎖状のアルキル基を有する基である請求項1又は13記載のイオン伝導構造体。

【請求項15】 前記疎水性セグメントの側鎖部の疎水基が、炭素数10以上の直鎖状のアルキル基を有する基である請求項1又は13記載のイオン伝導構造体。

【請求項16】 前記疎水性セグメントの側鎖部の疎水基が、炭素数6から22の直鎖状のアルキル基を有する基である請求項14記載のイオン伝導構造体。

【請求項17】 前記疎水性セグメントの側鎖部の疎水基が、炭素数10から22の直鎖状のアルキル基を有する基である請求項15記載のイオン伝導構造体。

【請求項18】 前記疎水性セグメントの側鎖部の疎水基が、炭素数6から22の直鎖状のアルキル基を有するアルキルベンジル基である請求項16記載のイオン伝導構造体。

【請求項19】 前記疎水性セグメントの側鎖部の疎水基が、炭素数10から22の直鎖状のアルキル基を有するアルキルベンジル基である請求項17記載のイオン伝導構造体。

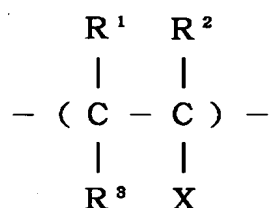
【請求項 20】 前記疎水性セグメントの側鎖部の疎水基が、炭素数 6 から 22 の直鎖状のアルキル基である請求項 16 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 21】 前記疎水性セグメントの側鎖部の疎水基が、炭素数 10 から 22 の直鎖状のアルキル基である請求項 17 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 22】 前記疎水性セグメントが下記一般式 (1) で表されるセグメントである請求項 13 乃至 21 の少なくとも 1 項記載のイオン伝導構造体。

【化 1】

一般式 (1)

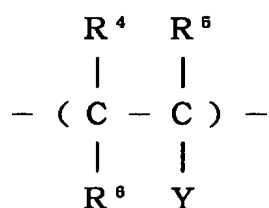


(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ H 又はアルキル基であり、X は炭素数 6 以上のアルキル基を有する基である。)

【請求項 23】 前記親水性セグメントが下記一般式 (2) で表されるセグメントである請求項 11 又は 12 記載のイオン伝導構造体。

【化 2】

一般式 (2)

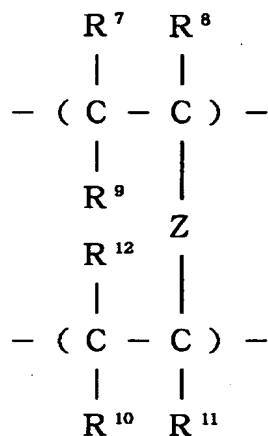


(式中、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ H 又はアルキル基であり、Y は親水性結合もしくは官能基を有する基である。)

【請求項 24】 前記高分子マトリックスが、下記一般式 (3) で表されるセグメントで架橋している請求項 10 記載のイオン伝導構造体。

【化 3】

一般式 (3)



(式中、 R^7 から R^{12} はそれぞれ H 又はアルキル基であり、Z は架橋結合を形成する基である。)

【請求項 2 5】 前記高分子マトリックスの疎水性セグメントが請求項 2 2 記載の一般式 (1) で表されるセグメントであり、親水性セグメントが請求項 2 3 記載の一般式 (2) で表されるセグメントである請求項 2 4 記載のイオン伝導構造体。

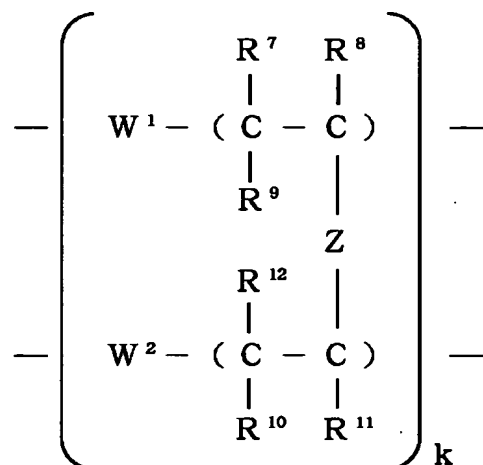
【請求項 2 6】 前記高分子マトリックスの疎水性セグメント数に対する親水性セグメント数の比率が 1 ～ 1 0 0 である請求項 2 5 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 2 7】 前記高分子マトリックスの疎水性セグメント数に対する親水性セグメント数の比率が 2 ～ 5 0 である請求項 2 5 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 2 8】 前記高分子マトリックスが下記一般式 (4) で表される構造を有する請求項 2 5 記載のイオン伝導構造体。

【化 4】

一般式 (4)



(式中、 W^1 及び W^2 は、上記記載の一般式 (1) を A とし一般式 (2) を B とした場合、 W^1 が A_m で W^2 が B_n で表される構造、または W^1 及び W^2 それぞれが $A_m B_n$, $A_l B_m A_n$, $B_l A_m B_n$, $(AB)_n$, $(ABA)_n$, $(BAB)_n$ で表される群から選択される 1 つの構造からなる。

R^7 から R^{12} はそれぞれ H 又はアルキル基であり、Z は架橋結合を形成する基である。k, l, m 及び n はそれぞれ独立した 1 以上の整数である。)

【請求項 29】 前記一般式 (1) の置換基 X が、炭素数 6 以上のアルキル基 R を有する一般式 $-S-T-R$ で表される基 (S は無しまたは $-(CH_2)_n$, $-$, $-C_6H_4-$, $-C_{10}H_6-$ から成る群 (n' は整数) から選択される一以上の基、T は無しまたは $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CONH-$, $-NHCO-$ から成る群から選択される一以上の基) である請求 22 又は 25 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 30】 前記アルキル基 R が、炭素数 6 から 22 の直鎖状のアルキル基を有するアルキルベンジル基である請求項 29 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 31】 前記アルキル基 R が、炭素数 6 から 22 の直鎖状のアルキル基である請求項 29 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 32】 前記高分子マトリックスの溶解度パラメータが、高分子の

官能基の分子凝集エネルギーから算出した値（溶解度パラメータ $= \rho \Sigma F / M$ （式中、 ρ は高分子の密度（ g / cm^3 ）、 F はモノマーユニットの分子凝集エネルギー定数の総和（ $(\text{J} \cdot \text{cm}^3)^{1/2} / \text{mol}$ ）、 M はモノマーユニットの分子量（ g / mol ）である。））で、 $14.0 \sim 28.0 (\text{J} / \text{cm}^3)^{1/2}$ である請求項 9 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 33】 前記親水性セグメントの溶解度パラメータが、高分子の官能基の分子凝集エネルギーから算出した値（溶解度パラメータ $= \rho \Sigma F / M$ （式中、 ρ は高分子の密度（ g / cm^3 ）、 F はモノマーユニットの分子凝集エネルギー定数の総和（ $(\text{J} \cdot \text{cm}^3)^{1/2} / \text{mol}$ ）、 M はモノマーユニットの分子量（ g / mol ）である。））で、 $14.0 \sim 30.0 (\text{J} / \text{cm}^3)^{1/2}$ である請求項 9 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 34】 前記イオン伝導構造体のガラス転移温度が $-120^\circ\text{C} \sim -20^\circ\text{C}$ である請求項 9 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 35】 前記イオン伝導構造体のガラス転移温度が $-100^\circ\text{C} \sim -30^\circ\text{C}$ である請求項 9 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 36】 前記イオン伝導構造体の機械強度が、ヤング率で 1×10^5 パスカル（Pa）以上である請求項 1 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 37】 前記イオン伝導構造体の機械強度が、引張り強度である請求項 36 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 38】 前記イオン伝導構造体が前記支持電解質を溶解し得る可塑剤を含有している請求項 9 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 39】 前記高分子マトリックスに対する可塑剤の重量比率が $1 \sim 20$ である請求項 38 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 40】 前記高分子マトリックスが、可塑剤を飽和状態まで吸液した状態である請求項 39 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 41】 前記可塑剤の溶解度パラメータが、溶媒の凝集エネルギーから算出した値（溶解度パラメータ $= (\Delta h_{vap} / V^0)^{1/2}$ （式中、 Δh_{vap} は溶媒のモル蒸発熱、 V^0 は溶媒のモル体積））で、 $15.0 \sim 30.0 (\text{J} / \text{cm}^3)^{1/2}$ である請求項 38 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 4 2】 前記可塑剤の溶解度パラメータが、溶媒の凝集エネルギーから算出した値（溶解度パラメータ = $(\Delta h_{vap} / V^0)^{1/2}$ （式中、 Δh_{vap} は溶媒のモル蒸発熱、 V^0 は溶媒のモル体積））で、 $17.0 \sim 30.0$ (J / cm^3)^{1/2}である請求項 3 8 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 4 3】 前記可塑剤が、水または非プロトン性極性溶媒である請求項 3 8 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 4 4】 前記非プロトン性極性溶媒が、エーテル類、カーボネート類、ニトリル類、アミド類、エステル類、ニトロ化合物、硫黄化合物、ハロゲン化合物から成る群から選ばれる少なくとも一種以上の溶媒である請求項 4 3 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 4 5】 前記支持電解質が、アルカリ金属の塩または水酸化物、硫酸から選ばれる少なくとも一種以上である請求項 1 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 4 6】 前記アルカリ金属の塩がリチウム塩である請求項 4 5 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 4 7】 前記イオン伝導構造体が樹脂粉末、ガラス粉末、セラミック粉末、不織布及び多孔質フィルムから選ばれる一種以上の支持体を含有する請求項 1 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 4 8】 前記イオン伝導構造体中の支持体の含有量が $1 \sim 50$ wt % である請求項 4 7 記載のイオン伝導構造体。

【請求項 4 9】 少なくとも高分子マトリックスと支持電解質から構成されるイオン伝導構造体の製造方法において、該イオン伝導構造体が請求項 1 乃至 4 8 のいずれかの項に記載のイオン伝導構造体であることを特徴とするイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 5 0】 少なくとも高分子マトリックスと支持電解質から構成されるイオン伝導構造体の製造方法において、

1) 疎水基からなる側鎖を有する第 1 のモノマーと、該第 1 のモノマーと共重合可能で親水性結合もしくは官能基を有する重合可能な第 2 のモノマーを混合する工程、

2) 上記工程 1) で得られた混合物を重合し、高分子マトリックスを作製する工程、

3) 支持電解質を該高分子マトリックス中に含有させる工程、

の少なくとも前記 1) から 3) の工程を順次行うことを特徴とする請求項 4 9 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 5 1】 少なくとも高分子マトリックスと支持電解質から構成されるイオン伝導構造体の製造方法において、

1 a) 疎水基からなる側鎖を有する第 1 のモノマーと、該第 1 のモノマーと共重合可能で親水性結合もしくは官能基を有する重合可能な第 2 のモノマーと、支持電解質を混合する工程、

2 a) 上記工程 1 a) で得られた混合物を重合し、イオン伝導構造体を作製する工程

の少なくとも前記 1 a) から 2 a) の工程を順次行うことを特徴とする請求項 4 9 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 5 2】 前記工程 1) 又は 1 a) で溶媒を混合することを特徴とする請求項 5 0 又は 5 1 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 5 3】 前記工程 1) 又は 1 a) において、重合開始剤を混合することを特徴とする請求項 5 0 又は 5 1 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 5 4】 前記高分子マトリックスに架橋反応で架橋構造を形成させる工程を含むことを特徴とする請求項 5 0 又は 5 1 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 5 5】 前記架橋構造が共有結合からなる請求項 5 4 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 5 6】 前記工程 1) 又は 1 a) において、架橋構造を形成し得る第 3 のモノマーを混合することを特徴とする請求項 5 4 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 5 7】 前記架橋反応が工程 2) 又は 2 a) の重合反応である請求 5 6 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 5 8】 前記工程 2) 又は 2 a) において、工程 1) 又は 1 a) で

得られた混合溶液を疎水性を有する基体に接触させた状態で重合する請求項 5 0 又は 5 1 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 5 9】 前記疎水性を有する基体が、水の接触角で 2 0 度以上の基板である請求項 5 8 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 6 0】 前記疎水性を有する基体が、水の接触角で 5 0 度以上の基板である請求項 5 8 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 6 1】 前記第 2 のモノマーの親水性結合もしくは官能基が、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-COO^-$ （カルボン酸基）、 $-CONH-$ 、 $-CONR-$ 、 $-OCONH-$ 、 $-OH$ 、 $-CN$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH-$ 、 $-NHR-$ 、 $-NR_2$ 、 $-NH_3^+$ 、 $-NRH_2^+$ 、 $-NR_2H^+$ 、 $-NR_3^+$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3^-$ （スルホン酸基）、 $-SH$ （R はアルキル基）から成る群から選ばれる少なくとも一種以上の結合もしくは官能基である請求項 5 0 又は 5 1 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 6 2】 前記第 2 のモノマーの親水性結合もしくは官能基が、 $-COO^-$ （カルボン酸基）、 $-CONH_2$ 、 $-CONHR$ 、 $-OH$ 、 $-CN$ 、 $-NH_2$ 、 $-NR_2$ 、 $-NH_3^+$ 、 $-NRH_2^+$ 、 $-NR_2H^+$ 、 $-NR_3^+$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO_3^-$ （スルホン酸基）、 $-SH$ （R はアルキル基）から成る群から選ばれる少なくとも一種以上の官能基である請求項 5 0 又は 5 1 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 6 3】 前記第 1 のモノマーの側鎖部の疎水基が、炭素数 6 以上のアルキル基を有する基である請求項 5 0 又は 5 1 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 6 4】 前記第 1 のモノマーの側鎖部の疎水基が、炭素数 6 以上の直鎖状のアルキル基を有する基である請求項 6 3 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 6 5】 前記第 1 のモノマーの側鎖部の疎水基が、炭素数 1 0 以上の直鎖状のアルキル基を有する基である請求項 6 3 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 6 6】 前記第 1 のモノマーの側鎖部の疎水基が、炭素数 6 から 2

2 の直鎖状のアルキル基を有する基である請求項 6 3 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 6 7】 前記第 1 のモノマーの側鎖部の疎水基が、炭素数 1 0 から 2 2 の直鎖状のアルキル基を有する基である請求項 6 3 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 6 8】 前記第 1 のモノマーの側鎖部の疎水基が、炭素数 6 から 2 2 の直鎖状のアルキル基を有するアルキルベンジル基である請求項 6 3 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 6 9】 前記第 1 のモノマーの側鎖部の疎水基が、炭素数 1 0 から 2 2 の直鎖状のアルキル基を有するアルキルベンジル基である請求項 6 3 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 7 0】 前記第 1 のモノマーの側鎖部の疎水基が、炭素数 6 から 2 2 の直鎖状のアルキル基である請求項 6 3 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 7 1】 前記第 1 のモノマーの側鎖部の疎水基が、炭素数 1 0 から 2 2 の直鎖状のアルキル基である請求項 6 3 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 7 2】 前記疎水基からなる側鎖を有する第 1 のモノマーが、少なくとも一種以上の重合可能なビニル基またはエポキシドを持つモノマーである請求項 5 0 又は 5 1 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

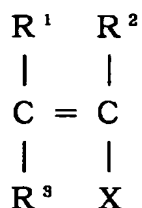
【請求項 7 3】 前記親水性結合もしくは官能基を有する第 2 のモノマーが、少なくとも一種以上の重合可能なビニル基またはエポキシドを持つモノマーである請求項 5 0 又は 5 1 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 7 4】 前記第 3 のモノマーが、少なくとも一種以上の重合可能なビニル基またはエポキシドを 2 以上持つモノマーである請求項 5 6 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 7 5】 前記疎水基からなる側鎖を有する第 1 のモノマーが、一般式 (5) で表される基本構造を持つモノマーである請求項 5 0 又は 5 1 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【化 5】

一般式 (5)

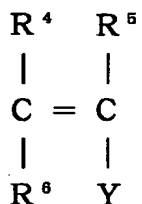


(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ H 又はアルキル基であり、X は炭素数 6 以上のアルキル基を有する基である。)

【請求項 7 6】 前記親水性結合もしくは官能基を有する第 2 のモノマーが、一般式 (6) で表される基本構造を持つモノマーである請求項 5 0 又は 5 1 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【化 6】

一般式 (6)

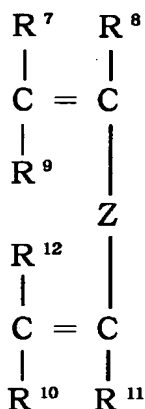


(式中の、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ H 又はアルキル基であり、Y は親水性結合もしくは官能基を有する基である。)

【請求項 7 7】 前記第 3 のモノマーが下記一般式 (7) で表される基本構造を持つモノマーである請求項 5 6 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【化 7】

一般式 (7)



(式中、 R^7 から R^{12} はそれぞれ H 又はアルキル基であり、Z は架橋結合を形成する基である。)

【請求項 7 8】 前記第 1 のモノマーが請求項 7 5 記載の一般式 (5) で表されるモノマーである請求項 5 0 又は 5 1 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 7 9】 前記第 1 のモノマーが請求項 7 5 記載の一般式 (5) で表されるモノマーであり、第 2 のモノマーが請求項 7 6 記載の一般式 (6) で表されるモノマーである請求項 5 0 又は 5 1 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 8 0】 前記一般式 (5) の置換基 X が、炭素数 6 以上のアルキル基 R を有する一般式 $-\text{S}-\text{T}-\text{R}$ で表される基 (S は無しまたは $-(\text{CH}_2)_{n'}$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{C}_{10}\text{H}_6-$ から成る群 (n' は整数) から選択される一以上の基、T は無しまたは $-\text{O}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CONH}-$, $-\text{NHCO}-$ から成る群から選択される一以上の基) である請求項 7 5 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 8 1】 前記第 2 のモノマーのみを重合して得られるホモポリマーのガラス転移温度が 0°C 以下である請求項 5 0 又は 5 1 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 8 2】 前記第 2 のモノマーのみを重合して得られるホモポリマーのガラス転移温度が -10°C 以下である請求項 5 0 又は 5 1 記載のイオン伝導構

造体の製造方法。

【請求項 83】 前記第 2 のモノマーのみを重合して得られるホモポリマーの溶解度パラメータが、高分子の官能基の分子凝集エネルギーから算出した値（溶解度パラメータ $= \rho \Sigma F / M$ （式中、 ρ は高分子の密度（ g / cm^3 ）、 F はモノマーユニットの分子凝集エネルギー定数の総和（ $(J \cdot cm^3)^{1/2} / mol$ ）、 M はモノマーユニットの分子量（ g / mol ）である。））で、 $14.0 \sim 30.0 (J / cm^3)^{1/2}$ である請求項 50 又は 51 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 84】 前記第 2 のモノマーのみを重合して得られるホモポリマーの溶解度パラメータが、高分子の官能基の分子凝集エネルギーから算出した値（溶解度パラメータ $= \rho \Sigma F / M$ （式中、 ρ は高分子の密度（ g / cm^3 ）、 F はモノマーユニットの分子凝集エネルギー定数の総和（ $(J \cdot cm^3)^{1/2} / mol$ ）、 M はモノマーユニットの分子量（ g / mol ）である。））で、 $16.0 \sim 30.0 (J / cm^3)^{1/2}$ である請求項 50 又は 51 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 85】 前記第 1 のモノマーのみを重合して得られるホモポリマーの溶解度パラメータが、高分子の官能基の分子凝集エネルギーから算出した値（溶解度パラメータ $= \rho \Sigma F / M$ （式中、 ρ は高分子の密度（ g / cm^3 ）、 F はモノマーユニットの分子凝集エネルギー定数の総和（ $(J \cdot cm^3)^{1/2} / mol$ ）、 M はモノマーユニットの分子量（ g / mol ）である。））で、 $12.0 \sim 18.0 (J / cm^3)^{1/2}$ である請求項 50 又は 51 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 86】 前記第 1 のモノマーのみを重合して得られるホモポリマーの溶解度パラメータが、高分子の官能基の分子凝集エネルギーから算出した値（溶解度パラメータ $= \rho \Sigma F / M$ （式中、 ρ は高分子の密度（ g / cm^3 ）、 F はモノマーユニットの分子凝集エネルギー定数の総和（ $(J \cdot cm^3)^{1/2} / mol$ ）、 M はモノマーユニットの分子量（ g / mol ）である。））で、 $14.0 \sim 18.0 (J / cm^3)^{1/2}$ である請求項 50 又は 51 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 8 7】 前記第 1 のモノマーに対する第 2 のモノマーのモル混合比率が 1 ～ 1 0 0 となる様に混合する請求項 5 0 又は 5 1 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 8 8】 前記第 1 のモノマーに対する第 2 のモノマーのモル混合比率が 2 ～ 5 0 となる様に混合する請求項 5 0 又は 5 1 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 8 9】 前記溶媒が第 1 のモノマーと第 2 のモノマーを溶解し得る溶媒である請求項 5 2 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 9 0】 前記溶媒が第 1 のモノマーを溶解し得る溶媒と第 2 のモノマーを溶解し得る溶媒の混合溶媒である請求項 5 2 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 9 1】 前記イオン伝導構造体に可塑剤を添加する工程を含むことを特徴とする請求項 5 0 又は 5 1 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 9 2】 前記可塑剤が溶媒である請求項 9 1 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 9 3】 前記可塑剤が支持電解質を溶解した電解液である請求項 9 1 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 9 4】 前記支持電解質を高分子マトリックス中に含有させる工程が、支持電解質を溶媒に溶解した電解液を該高分子マトリックス中に含有させる工程である請求項 5 0 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 9 5】 前記可塑剤の溶解度パラメータが、溶媒の凝集エネルギーから算出した値（溶解度パラメータ = $(\Delta h_{vap} / V^0)^{1/2}$ （式中、 Δh_{vap} は溶媒のモル蒸発熱、 V^0 は溶媒のモル体積））で、 $15.0 \sim 30.0$ (J / cm^3)^{1/2}である請求項 9 2 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 9 6】 前記可塑剤の溶解度パラメータが、溶媒の凝集エネルギーから算出した値（溶解度パラメータ = $(\Delta h_{vap} / V^0)^{1/2}$ （式中、 Δh_{vap} は溶媒のモル蒸発熱、 V^0 は溶媒のモル体積））で、 $17.0 \sim 30.0$ (J / cm^3)^{1/2}である請求項 9 2 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 9 7】 前記溶媒が非プロトン性極性溶剤または水である請求項 9

2 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 9 8】 前記非プロトン性極性溶剤が、エーテル類、カーボネート類、ニトリル類、アミド類、エステル類、ニトロ化合物、硫黄化合物、ハロゲン化合物から選ばれる少なくとも一種以上の溶媒である請求項 9 7 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 9 9】 前記高分子マトリックスに対する可塑剤の重量比率が 1 ～ 2 0 になるように含有させる請求項 9 2 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 1 0 0】 前記高分子マトリックスが、可塑剤を飽和状態まで含有した状態である請求項 9 9 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 1 0 1】 前記支持電解質が、アルカリ金属の塩または水酸化物、硫酸から選ばれる少なくとも一種以上である請求項 5 0 又は 5 1 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 1 0 2】 前記アルカリ金属の塩が、リチウム塩である請求項 1 0 1 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 1 0 3】 前記重合反応が熱エネルギー、プラズマエネルギー及びエネルギー線から選ばれる一種以上のエネルギーを使用した反応である請求項 5 0 又は 5 1 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 1 0 4】 前記エネルギー線が、紫外線、電子線、放射線から選ばれる少なくとも一種以上のエネルギー線である請求項 1 0 3 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 1 0 5】 前記エネルギー線が、紫外線である請求項 1 0 3 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 1 0 6】 前記重合反応がラジカル重合反応である請求項 1 0 3 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 1 0 7】 前記高分子マトリックスの形状が、フィルム状または粒状である請求項 5 0 又は 5 1 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 1 0 8】 前記イオン伝導構造体の形状が、フィルム状である請求項 5 0 又は 5 1 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 1 0 9】 前記イオン伝導構造体の形状が、粒状の高分子マトリッ

クスを含有するフィルム状である請求項 1 0 8 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 1 1 0】 前記イオン伝導構造体に樹脂粉末、ガラス粉末、セラミック粉末、不織布及び多孔質フィルムから選ばれる一種以上の支持体を含有させる工程を含むことを特徴とする請求項 5 0 又は 5 1 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 1 1 1】 前記イオン伝導構造体中の支持体の含有量が 1 ～ 5 0 w t % である請求項 1 1 0 記載のイオン伝導構造体の製造方法。

【請求項 1 1 2】 対向して設けられる正極及び負極の間にイオン伝導体を配して構成される二次電池において、前記請求項 1 乃至 4 8 のいずれかに記載のイオン伝導構造体を負極面と正極面とを結ぶ方向にイオン伝導度が高くなるように配置した二次電池。

【請求項 1 1 3】 前記負極及び／又は正極がイオン伝導構造体を含有している請求項 1 1 2 記載の二次電池。

【請求項 1 1 4】 前記イオン伝導構造体が請求項 1 乃至 4 8 のいずれかの項に記載のイオン伝導構造体である請求項 1 1 3 記載の二次電池。

【請求項 1 1 5】 前記負極が、充電反応でリチウムイオンを取り込み、放電反応でリチウムイオンを放出する物質から少なくとも構成され、且つ前記正極が、充電反応でリチウムイオンを放出し放電反応でリチウムイオンを取り込む物質から構成される請求項 1 1 2 記載の二次電池。

【請求項 1 1 6】 前記負極が、金属リチウム、充電反応で析出するリチウムと合金化する金属、及び充電反応でリチウムをインターカレートし、放電反応でリチウムイオンをデインターカレートする化合物から選択される一種類以上の物質から少なくとも構成され、且つ前記正極が、少なくとも充電反応でリチウムイオンをデインターカレートし、放電反応でリチウムイオンをインターカレートする物質から構成される請求項 1 1 2 記載の二次電池。

【請求項 1 1 7】 前記負極が、金属リチウム、黒鉛を含めた炭素材料、リチウム金属、リチウムと電気化学的に合金化する金属、スズ酸化物、遷移金属酸化物、遷移金属窒化物、リチウムスズ酸化物、リチウム遷移金属酸化物、リチウ

ム遷移金属窒化物、遷移金属硫化物、リチウム遷移金属硫化物、遷移金属炭化物、リチウム遷移金属炭化物から選択される一種類以上の物質から構成される請求項 1 1 2 記載の二次電池。

【請求項 1 1 8】 前記リチウムと電気化学的に合金化する金属が非晶質合金である請求項 1 1 7 記載の二次電池。

【請求項 1 1 9】 前記二次電池の正極が、遷移金属酸化物、遷移金属窒化物、リチウムスズ酸化物、リチウム遷移金属酸化物、リチウム遷移金属窒化物、遷移金属硫化物、リチウム遷移金属硫化物、遷移金属炭化物、リチウム遷移金属炭化物、から選択される一種類以上の物質から少なくとも構成される請求項 1 1 2 記載の二次電池。

【請求項 1 2 0】 前記負極が、少なくとも充電時に水素を吸蔵し放電時に水素イオンを放出する水素吸蔵合金から構成される請求項 1 1 2 記載の二次電池。

。

【請求項 1 2 1】 前記負極が、少なくとも亜鉛から構成される請求項 1 1 2 記載の二次電池。

【請求項 1 2 2】 前記正極が、少なくとも水酸化ニッケルから構成される請求項 1 1 2 に記載の二次電池。

【請求項 1 2 3】 前記正極が、少なくとも酸素を吸着して活性化する触媒から構成される請求項 1 1 2 記載の二次電池。

【請求項 1 2 4】 前記負極が少なくとも鉛から構成され、正極が少なくとも酸化鉛から構成される請求項 1 1 2 記載の二次電池。

【請求項 1 2 5】 対向して設けられる正極及び負極の間にイオン伝導体を配して構成される二次電池の製造方法において、請求項 1 乃至 4 8 のいずれかの項に記載のイオン伝導構造体を用い、前記正極面と負極面とを結ぶ方向のイオン伝導度が高くなるように、該イオン伝導構造体を配置することを特徴とする二次電池の製造方法。

【請求項 1 2 6】 前記イオン伝導構造体を前記負極及び／又は正極上に形成し該負極と該正極とを対向配置する請求項 1 2 5 に記載の二次電池の製造方法。

。

【請求項 1 2 7】 イオン伝導構造体を含有させて負極を形成する工程、及び／又は、イオン伝導構造体を含有させて正極を形成する工程を含む請求項 1 2 5 記載の二次電池の製造方法。

【請求項 1 2 8】 前記イオン伝導構造体が請求項 4 9 乃至 1 1 1 のいずれかに記載の方法で作製したイオン伝導構造体である請求項 1 2 7 記載の二次電池の製造方法。

【請求項 1 2 9】 前記負極及び／又は正極に、イオン伝導構造体を形成し得るポリマー、モノマー、オリゴマーを含有した溶液を含浸させた後、電極の活物質層中にイオン伝導構造体を形成する工程を有する請求項 1 2 7 記載の二次電池の製造方法。

【請求項 1 3 0】 重合反応もしくは架橋反応で前記イオン伝導構造体を形成する請求項 1 2 9 記載の二次電池の製造方法。

【請求項 1 3 1】 負極活物質及び／又は正極活物質にイオン伝導構造体を混合し集電体上に形成する請求項 1 2 7 記載の二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、イオン伝導構造体、二次電池及びそれらの製造方法に関する。より、詳細には、本発明は高イオン伝導性で充放電効率の高いイオン伝導構造体、二次電池とイオン伝導構造体及び二次電池の製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来技術】

最近、大気中に含まれる CO_2 ガス量が増加しつつある為、温室効果により地球の温暖化が生じると予測されている。このため、 CO_2 ガスを多量に排出する火力発電所は、新たに建設することが難しくなって来ている。したがって、火力発電所などの発電機にて作られた電力の有効利用として、夜間電力を一般家庭に設置した二次電池に蓄えて、これを電力消費量が多い昼間に使用して負荷を平準化する、いわゆるロードレベリングが提案されている。また、大気汚染物質を排出しないという特徴を有する電気自動車に必須な二次電池として、高エネルギー

密度の二次電池の開発が期待されている。さらに、ブック型パーソナルコンピューター、ワードプロセッサ、ビデオカメラ及び携帯電話などのポータブル機器の電源用途では、小型・軽量で高性能な二次電池の開発が急務になっている。

【0003】

このような小型・軽量で高性能な二次電池としては、リチウム-グラファイト層間化合物を二次電池の負極に応用する例が JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY 117, 222 (1970) に報告されて以来、例えば、カーボン（グラファイト も含む）を負極活物質に、リチウムイオンを層間化合物に導入したものを正極活物質に用い、カーボンの層間に充電反応でリチウムを挿入して蓄えるロッキングチェア型二次電池いわゆる“リチウムイオン電池”の開発が進み、実用化されている。このリチウムイオン電池では、リチウムをゲストとして層間にインターカレートする宿主材料のカーボンを負極に用いることによって、充電時のリチウムのデンドライト成長を抑えて、充放電サイクルにおいて長寿命を達成している。

【0004】

しかしながら、上記リチウムイオン二次電池のような、リチウムイオンによる電池反応（充放電反応）を用いた二次電池では、電解液の溶媒に有機溶媒を使用するために、過充電すると溶媒が分解して、炭酸ガスや炭化水素等を発生し、再結合反応によってもとの溶媒に戻ることはないので、電解液の劣化がおり二次電池の内部インピーダンスの増加がおこる恐れがある。更に、過充電すると電池の内部短絡がおり発熱とともに急激な溶媒の分解反応が進行し、二次電池の性能低下にいたる場合がある。

【0005】

このような二次電池の劣化を防ぐために、過充電防止回路、温度が上昇すると抵抗値が上昇する PTC (Positive Temperature Coefficient) 素子等が装着されているが、コスト高をもたらす要因となっている。

【0006】

上記リチウムイオンによる充放電反応を用いた二次電池における電解液の分解

、劣化に関する問題点を解決するために、米国特許 5, 6 0 9, 9 7 4 では、ジアクリレート系、モノアクリレート系、及びカーボネート基を含むアクリレート系の 3 種類のモノマーを有機溶媒と支持電解質の共存下で共重合して得られるイオン伝導構造体が提案され、電解液の漏液を防ぐために特開平 5 - 2 5 3 5 3 では、ジアクリレート系、モノアクリレート系、及び炭酸ビニレンの 3 種類のモノマーを共重合して得られる高分子骨格を使用したイオン伝導構造体が提案されている。これらイオン伝導構造体は液体の電解液に比べてイオン伝導性が $1/4$ 以下と低いため、これらを二次電池に使用した場合エネルギー密度が低下するという問題点を持つ。さらに我々が検討したところ、上記の提案では二次電池の製造時および使用時に必要な強度のあるものが得られなく、また、低温時にイオン伝導性が常温時より大きく低下しエネルギー密度が急激に減少するという問題点をもっていることが解った。

【 0 0 0 7 】

また、特公平 7 - 9 5 4 0 3 では脂質を使用して二次元的に架橋されたイオン伝導構造体が、特開平 7 - 2 2 4 1 0 5 では界面活性剤を使用して親水性ポリマー相と疎水性ポリマー相が連続した二重連続構造を有するイオン伝導構造体が、それぞれ提案されている。しかし、これらの方法では洗浄工程で脂質や界面活性剤を完全に除去することが困難であり、残存する脂質や界面活性剤のためにサイクル寿命が悪くなるという問題点を持つ。さらに、高分子骨格に結合しない脂質や界面活性剤を含有しているため、得られたイオン伝導構造体の加工時等に必要な機械的強度は弱く、洗浄工程で脂質や界面活性剤を除去することで空壁が発生し更なる強度劣化を招いてしまう。

【 0 0 0 8 】

また、機械的強度を改善する方法として特開平 5 - 2 9 9 1 1 9 では高極性高分子相と低極性高分子相からなるイオン伝導構造体が提案されているが、支持相の低極性高分子相がイオン伝導相として機能しないためイオン伝導度は低いという問題点を持つ。特許第 3 0 4 5 1 2 0 号では液晶性化合物からなる置換基を有するアルキレンオキサイド誘導体を使用したイオン伝導構造体が提案されているが、高分子骨格構造が不規則なためにイオン拡散性が低くイオン伝導度は依然と

して低い。

【0009】

特開平9-324114および特開平10-106345では、ガラス転移温度の低いポリマーを使用したイオン伝導構造体が提案されている。しかし、上記イオン伝導構造体の高分子鎖は軟化しやすいため機械的強度が低く、更に、可塑剤を必須とするゲル状のイオン伝導構造体においては、可塑剤のため軟化する温度が低くなるため電池温度が上昇すると正極と負極の短絡を引き起こしやすくなるという問題点を持つ。

【0010】

本発明者らは、特開平11-345629においてサイクル寿命を改良するためにイオンチャネルが配向した二次電池を提案したが、さらに、高イオン伝導性でかつ機械的強度にも優れたイオン伝導構造体が望まれている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたもので、高イオン伝導性であり機械的強度に優れたイオン伝導構造体であって、高容量でサイクル寿命の良好な性能を持つ二次電池を提供することである。本発明の他の目的は、上記のイオン伝導構造体及び二次電池の製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明のイオン伝導構造体は、高分子マトリックス及び支持電解質から主として構成されるイオン伝導構造体において、高分子マトリックスが親水性セグメントと疎水基からなる側鎖を有する疎水性セグメントから構成された高分子鎖から構成され、該高分子鎖の主鎖部と疎水性セグメントの側鎖部が配向性を有し、かつ架橋構造を有することを特徴とするものである。

【0013】

本発明のイオン伝導構造体の製造方法は、親水性セグメントと疎水基からなる側鎖を有する疎水性セグメントから構成された架橋構造を有する高分子鎖から構成され、かつ該高分子鎖の主鎖部と疎水性セグメントの側鎖部が配向性を有する

高分子マトリックス、及び支持電解質から主としてなるイオン伝導構造体の製造方法であることを特徴とするものである。

【 0 0 1 4 】

本発明の二次電池は、対向して設けられる正極及び負極の間に前記イオン伝導構造体を負極面と正極面とを結ぶ方向にイオン伝導度が高くなるように配置することを特徴とするものである。

【 0 0 1 5 】

本発明の二次電池の製造方法は、対向して設けられる正極及び負極の間にイオン伝導構造体を配して構成される二次電池の製造方法であって、前記イオン伝導構造体を用い、前記正極面と負極面とを結ぶ方向のイオン伝導度が高くなるように、該イオン伝導構造体を配置することを特徴とするものである。

【 0 0 1 6 】

以下、本発明を具体的に説明する。

本発明のイオン伝導構造体は、高分子マトリックス及び支持電解質から主として構成されるイオン伝導構造体であって、高分子マトリックスが親水性セグメントと疎水基からなる側鎖を有する疎水性セグメントから構成された架橋構造を有する高分子鎖から構成され、該高分子鎖の主鎖部と疎水性セグメントの側鎖部が配向性を少なくとも有することである。

【 0 0 1 7 】

前記高分子鎖の主鎖部と疎水性セグメントの側鎖部の配向方向が異なる方向であるのが好ましく、疎水性セグメントの側鎖部の配向方向が高分子鎖の主鎖部の配向方向に対して垂直方向であるのがより好ましい。更に、前記イオン伝導構造体がイオン伝導的に異方性を有するのが好ましい。また、前記高分子電解質の形状がフィルム状であるのが好ましく、疎水性セグメントの側鎖部の配向方向がフィルムの最も広い面に対して実質的に垂直であるのが及び／又は高分子鎖の主鎖部の配向方向がフィルムの最も広い面に対して実質的に平行であるのがより好ましい。この際、イオン伝導構造体が、フィルムの最も広い面方向と垂直方向とでイオン伝導的に異方性を有すると望ましい。

【 0 0 1 8 】

前記イオン伝導構造体がゲル状であるのが好ましい。

前記架橋構造が共有結合からなるのが好ましい。

【0019】

前記疎水性セグメントの疎水基が、炭素数6以上のアルキル基を有する基であるのが望ましく、炭素数が6以上の、好ましくは10以上の、直鎖状のアルキル基を有する基であるのがより望ましく、炭素数が6から22の、好ましくは10から22の、直鎖状のアルキル基を有する基であるのが更に望ましい。更に、直鎖状のアルキル基を有する基がアルキルベンジル基またはアルキル基であるとより望ましい。

【0020】

前記親水性セグメントが、好ましくは、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-COO^-$ （カルボン酸基）、 $-CONH-$ 、 $-CONR-$ 、 $-OCONH-$ 、 $-OH$ 、 $-CN$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH-$ 、 $-NHR-$ 、 $-NR_2$ 、 $-NH_3^+$ 、 $-NRH_2^+$ 、 $-NR_2H^+$ 、 $-NR_3^+$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3^-$ （スルホン酸基）、 $-SH$ （Rはアルキル基）から成る群から選ばれる少なくとも一種以上の結合もしくは官能基、より好ましくは $-COO^-$ （カルボン酸基）、 $-CONH_2$ 、 $-CONHR$ 、 $-OH$ 、 $-CN$ 、 $-NH_2$ 、 $-NR_2$ 、 $-NH_3^+$ 、 $-NRH_2^+$ 、 $-NR_2H^+$ 、 $-NR_3^+$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO_3^-$ （スルホン酸基）、 $-SH$ （Rはアルキル基）から成る群から選ばれる少なくとも一種以上の官能基を有するセグメントであるのが望ましい。

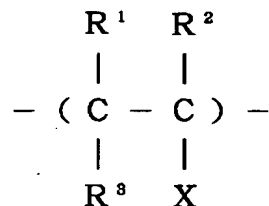
【0021】

前記疎水性セグメントが下記一般式（1）で表されるセグメントであるのが好ましい。

【0022】

【化 8】

一般式 (1)



【0023】

(式中、 R^1 から R^3 はそれぞれ H 又はアルキル基であり、X は炭素数 6 以上のアルキル基を有する基である。)

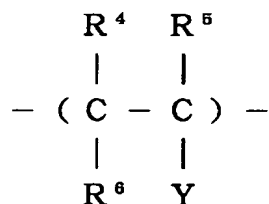
【0024】

前記親水性セグメントが下記一般式 (2) で表されるセグメントであるのが好ましい。

【0025】

【化 9】

一般式 (2)



【0026】

(式中、 R^4 から R^6 はそれぞれ H 又はアルキル基であり、Y は親水性結合もしくは官能基を有する基である。)

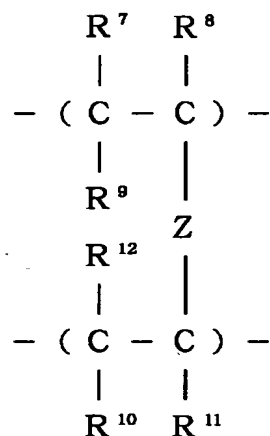
【0027】

前記高分子マトリックスが、下記一般式 (3) で表されるセグメントで架橋した 3 次元構造であるのが好ましい。

【0028】

【化 1 0】

一般式 (3)



【0 0 2 9】

(式中、 R^7 から R^{12} はそれぞれ H 又はアルキル基であり、Z は架橋結合を形成する基である。)

【0 0 3 0】

前記高分子マトリックスの疎水性セグメントが前記一般式 (1) で表されるセグメントであり、親水性セグメントが前記一般式 (2) で表されるセグメントであるのが好ましい。この際、前記高分子マトリックスの疎水性セグメント数に対する親水性セグメント数の比率が好ましくは 1 ～ 1 0 0、より好ましくは 2 ～ 5 0 であるのが望ましい。

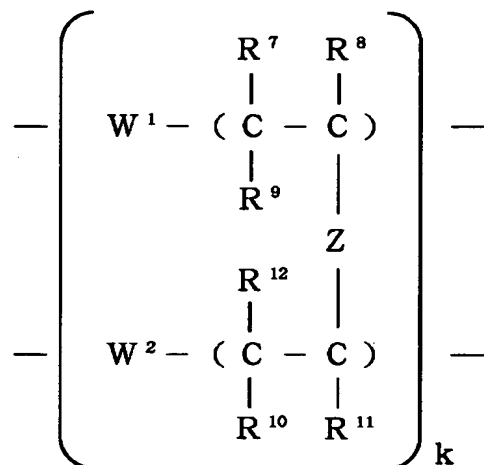
【0 0 3 1】

また、前記高分子マトリックスが、下記一般式 (4) で表される構造を有するのがより好ましい。

【0 0 3 2】

【化 1 1】

一般式 (4)



【0033】

(式中、 W^1 及び W^2 は、上記記載の一般式 (1) を A とし一般式 (2) を B とした場合、 W^1 が A_m で W^2 が B_n で表される構造、または W^1 及び W^2 それぞれが $A_m B_n$, $A_l B_m A_n$, $B_l A_m B_n$, $(AB)_n$, $(ABA)_n$, $(BAB)_n$ で表される群から選択される 1 つの構造からなる。

R^7 から R^{12} それぞれ H 又はアルキル基であり、Z は架橋結合を形成する基である。 k , l , m 及び n はそれぞれ独立した 1 以上の整数である。)

【0034】

前記一般式 (1) の置換基 X が、炭素数 6 以上のアルキル基 R を有する一般式 $-S-T-R$ で表される基 (S は無し又は $-(CH_2)_{n'}$ -, $-C_6H_4$ -, $-C_{10}H_6$ - から成る群 (n' は整数) から選択される一以上の基、T は無し又は $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CONH-$, $-NHCO-$ から成る群から選択される一以上の基) であるのが望ましく、アルキル基 R が炭素数 6 から 22 の直鎖状のアルキル基を有するアルキルベンジル基または炭素数 6 から 22 の直鎖状のアルキル基であるとより望ましい。

【0035】

なお、上記の S, T の無しとは、S 又は / 及び T が無くて、 $-T-R$ 、 $-S-$

Rあるいは-Rの直接結合をしていることを意味する。

【0036】

前記高分子マトリックスの溶解度パラメータが、高分子の官能基の分子凝集エネルギーから算出した値（溶解度パラメータ $=\rho \Sigma F/M$ （式中、 ρ は高分子の密度（ g/cm^3 ）、 F はモノマーユニットの分子凝集エネルギー定数の総和（ $(J \cdot cm^3)^{1/2}/mol$ ）、 M はモノマーユニットの分子量（ g/mol ）である。））で、 $14.0 \sim 28.0 (J/cm^3)^{1/2}$ であるのが好ましく、前記親水性セグメントの溶解度パラメータが $14.0 \sim 30.0 (J/cm^3)^{1/2}$ であるのがより好ましい。

【0037】

前記イオン伝導構造体のガラス転移温度が $-120^\circ C \sim -20^\circ C$ であるのが好ましく、 $-100^\circ C \sim -30^\circ C$ であるのがより好ましい。

前記イオン伝導構造体の機械強度が、ヤング率で 1×10^5 パスカル（Pa）以上であるのが好ましく、機械強度が引張り強度であるのがより好ましい。

【0038】

前記イオン伝導構造体が前記支持電解質を溶解し得る可塑剤を含有しているのが好ましい。この際、高分子マトリックスと可塑剤の比率が、可塑剤の重量/高分子マトリックスの重量で $1 \sim 20$ であるのが望ましい。更に、前記高分子マトリックスが、可塑剤を飽和状態まで吸液した状態であるとより望ましい。

【0039】

前記可塑剤の溶解度パラメータが、溶媒の凝集エネルギーから算出した値（溶解度パラメータ $= (\Delta h_{vap}/V^0)^{1/2}$ （式中、 Δh_{vap} は溶媒のモル蒸発熱、 V^0 は溶媒のモル体積））で、 $15.0 \sim 30.0 (J/cm^3)^{1/2}$ であるのが好ましく、 $17.0 \sim 30.0 (J/cm^3)^{1/2}$ であるのがより好ましい。更に、可塑剤が水または非プロトン性極性溶媒であるのが好ましく、非プロトン性極性溶媒がエーテル類、カーボネート類、ニトリル類、アミド類、エステル類、ニトロ化合物、硫黄化合物、ハロゲン化物から成る群から選ばれる少なくとも一種以上の溶媒であるのがより好ましい。

【0040】

前記支持電解質が、アルカリ金属の塩または水酸化物、硫酸から選ばれる少なくとも一種以上であるのが好ましく、アルカリ金属の塩がリチウム塩であるのがより好ましい。

【0041】

前記イオン伝導構造体が樹脂粉末、ガラス粉末、セラミック粉末、不織布及び多孔質フィルムから選ばれる一種以上の支持体を含むのが望ましい。この際、支持体の含有量は1～50wt%であるのが好ましい。

【0042】

次に、本発明のイオン伝導構造体の製造方法は、少なくとも高分子マトリックスと支持電解質から構成されるイオン伝導構造体の製造方法において、該イオン伝導構造体が前記のイオン伝導構造体であること特徴とするものである。

【0043】

少なくとも高分子マトリックス及び電解質塩から主として構成されるイオン伝導構造体の製造方法において、

1) 疎水基からなる側鎖を有する第1のモノマーと、該第1のモノマーと共重合可能で親水性結合もしくは官能基を有する重合可能な第2のモノマーを、混合する工程、

2) 上記工程1)で得られた混合物を重合し、高分子マトリックスを作製する工程

3) 支持電解質を該高分子マトリックス中に含有させる工程、

の少なくとも前記1)から3)の工程を順次行うこと、

または、

1a) 疎水基からなる側鎖を有する第1のモノマーと、該第1のモノマーと共重合可能で親水性結合もしくは官能基を有する重合可能な第2のモノマーと、支持電解質を混合する工程、

2a) 上記工程1a)で得られた混合物を重合し、イオン伝導構造体を作製する工程

の少なくとも前記1a)から2a)の工程を順次行うこと、

が好ましい。

【0044】

前記工程1)又は1a)で溶媒を混合することが好ましい。

前記工程1)又は1a)において、重合開始剤を混合溶液に添加する工程を有するのが好ましい。

【0045】

前記高分子マトリックスに架橋反応で架橋構造を形成させる工程を含むことが好ましく、架橋構造が共有結合からなるのがより好ましい。また、前記工程1)又は1a)において、架橋構造を形成し得る第3のモノマーを混合することが望ましく、架橋反応が工程2)又は2a)の重合反応であるのがより望ましい。

【0046】

前記工程2)又は2a)において、工程1)又は1a)で得られた混合溶液を疎水性を有する基体に接触させた状態で重合するのが好ましい。この際、疎水性を有する基体が、好ましくは水の接触角で20度以上、より好ましくは50度以上の基体であるのが望ましい。

【0047】

前記第2のモノマーが、好ましくは $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-COO^-$ (カルボン酸基)、 $-CONH-$ 、 $-CONR-$ 、 $-OCONH-$ 、 $-OH$ 、 $-CN$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH-$ 、 $-NHR-$ 、 $-NR_2$ 、 $-NH_3^+$ 、 $-NRH_2^+$ 、 $-NR_2H^+$ 、 $-NR_3^+$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3^-$ (スルホン酸基)、 $-SH$ (Rはアルキル基) から成る群から選ばれる少なくとも一種以上の結合もしくは官能基、より好ましくは $-COO^-$ (カルボン酸基)、 $-CONH_2$ 、 $-CONHR$ 、 $-OH$ 、 $-CN$ 、 $-NH_2$ 、 $-NR_2$ 、 $-NH_3^+$ 、 $-NRH_2^+$ 、 $-NR_2H^+$ 、 $-NR_3^+$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO_3^-$ (スルホン酸基)、 $-SH$ (Rはアルキル基) から成る群から選ばれる少なくとも一種以上の官能基を有するモノマーであるのが望ましい。

【0048】

前記第1のモノマーの疎水基が、炭素数6以上のアルキル基を有する基であるのが望ましく、炭素数が6以上の、好ましくは10以上の、直鎖状のアルキル基を有する基であるのがより望ましく、炭素数が6から22の、好ましくは10か

ら 2 2 の、直鎖状のアルキル基を有する基であるのが更に望ましい。更に、直鎖状のアルキル基を有する基がアルキルベンジル基またはアルキル基であるとより望ましい。

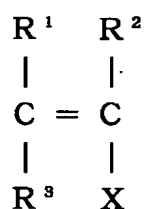
【 0 0 4 9 】

前記疎水基からなる側鎖を有する第 1 のモノマーが、少なくとも一種以上の重合可能なビニル基またはエポキシドを持つモノマーであるのが好ましく、一般式 (5) で表される基本構造を持つモノマーであるのがより好ましい。

【 0 0 5 0 】

【 化 1 2 】

一般式 (5)



【 0 0 5 1 】

(式中、 R^1 から R^3 はそれぞれ H 又はアルキル基であり、X は炭素数 6 以上のアルキル基を有する疎水基である。)

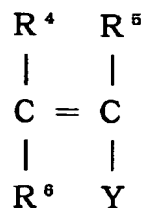
【 0 0 5 2 】

前記親水性結合もしくは官能基を有する第 2 のモノマーが、少なくとも一種以上の重合可能なビニル基またはエポキシドを持つモノマーであるのが好ましく、一般式 (6) で表される基本構造を持つモノマーであるのがより好ましい。

【 0 0 5 3 】

【化 13】

一般式 (6)



【0054】

(式中の、 R^4 から R^6 はそれぞれH又はアルキル基であり、Yは親水性結合もしくは官能基を有する基である。)

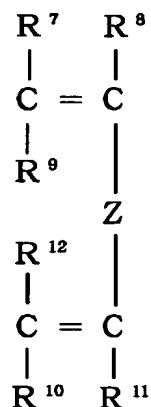
【0055】

前記第3のモノマーが、少なくとも一種以上の重合可能なビニル基またはエポキシドを2以上持つモノマーであるのが好ましく、下記一般式(7)で表される基本構造を持つモノマーであるのがより好ましく、更に第1のモノマーが一般式(5)で表されるモノマーであり第2のモノマーが一般式(6)で表されるモノマーであるのが望ましい。

【0056】

【化 14】

一般式 (7)



【0057】

(式中、 R^7 から R^{12} はそれぞれ H 又はアルキル基であり、Z は架橋結合を形成する基である。)

前記一般式 (5) の置換基 X が、炭素数 6 以上のアルキル基 R を有する一般式 $-S-T-R$ で表される基 (S は無し又は $-(CH_2)_{n'}$ 、 $-C_6H_4-$ 、 $-C_{10}H_6-$ から成る群 (n' は整数) から選択される一以上の基、T は無し又は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ から成る群から選択される一以上の基) であるのが望ましく、アルキル基 R が炭素数 6 から 22 の直鎖状のアルキル基を有するアルキルベンジル基または炭素数 6 から 22 の直鎖状のアルキル基であるとより望ましい。

【0058】

前記第 2 のモノマーのみを重合して得られるホモポリマーのガラス転移温度が 0°C 以下であるのが好ましく、 -10°C 以下であるのがより好ましい。

【0059】

更に、前記第 2 のモノマーのみを重合して得られるホモポリマーの溶解度パラメータが、高分子の官能基の分子凝集エネルギーから算出した値 (溶解度パラメータ $= \rho \Sigma F / M$ (式中、 ρ は高分子の密度 (g/cm^3)、F はモノマーユニットの分子凝集エネルギー定数の総和 ($(\text{J} \cdot \text{cm}^3)^{1/2} / \text{mol}$)、M はモノマーユニットの分子量 (g/mol) である。)) で、 $14.0 \sim 30.0$ (J/cm^3) $^{1/2}$ であるのが好ましく、 $16.0 \sim 30.0$ (J/cm^3) $^{1/2}$ であるのがより好ましい。また、前記第 1 のモノマーのみを重合して得られるホモポリマーの溶解度パラメータが、 $12.0 \sim 18.0$ (J/cm^3) $^{1/2}$ であるのが好ましく、 $14.0 \sim 18.0$ (J/cm^3) $^{1/2}$ であるのがより好ましい。

【0060】

前記第 1 のモノマーに対する第 2 のモノマーのモル混合比率が $1 \sim 100$ となる様に混合するのが好ましく、 $2 \sim 50$ となる様に混合するのがより好ましい。

【0061】

前記溶媒が第 1 のモノマーと第 2 のモノマーを溶解し得る溶媒であるのが好ましい。また、前記溶媒が第 1 のモノマーを溶解し得る溶媒と第 2 のモノマーを溶解し得る溶媒の混合溶媒であるのが好ましい。

【0062】

前記イオン伝導構造体に可塑剤を含有する工程を併有するのが望ましい。この際、可塑剤の溶解度パラメータが、溶媒の凝集エネルギーから算出した値（溶解度パラメータ = $(\Delta h_{vap}/V^0)^{1/2}$ （式中、 Δh_{vap} は溶媒のモル蒸発熱、 V^0 は溶媒のモル体積））で、 $15.0 \sim 30.0$ (J/cm^3)^{1/2} であるのが好ましく、 $17.0 \sim 30.0$ (J/cm^3)^{1/2} であるのがより好ましい。更に、可塑剤が水または非プロトン性極性溶媒であるのが好ましく、非プロトン性極性溶媒がエーテル類、カーボネート類、ニトリル類、アミド類、エステル類、ニトロ化合物、硫黄化合物、ハロゲン化物から成る群から選ばれる少なくとも一種以上の溶媒であるのがより好ましい。更に、可塑剤が支持電解質を溶解した電解液であるのが好ましく、支持電解質を高分子マトリックス中に含有させる工程が、支持電解質を溶媒に溶解した電解液を該高分子マトリックス中に含有させる工程であるのがより好ましい。前記高分子マトリックスに対する可塑剤の重量比率が1～20になるように含有させるが好ましく、この際高分子マトリックスが可塑剤を飽和状態まで吸液した状態であるのがより好ましい。

【0063】

前記支持電解質が、アルカリ金属の塩または水酸化物、硫酸から選ばれる少なくとも一種以上であるのが好ましく、アルカリ金属の塩がリチウム塩であるのがより好ましい。

【0064】

前記重合反応が熱エネルギー、プラズマエネルギー及びエネルギー線から選ばれる一種以上のエネルギーを使用した反応であるのが好ましく、紫外線、電子線、放射線から選ばれる少なくとも一種以上のエネルギー線であるのがより好ましく、紫外線であるのが更に好ましい。この際、重合反応がラジカル重合反応であるのが望ましい。

【0065】

前記高分子マトリックスの形状が、フィルム状または粒状であるのが好ましく、フィルム状であるのがより好ましい。この際、粒状の高分子マトリックスを含有するフィルム状であるのも望ましい。

【 0 0 6 6 】

前記イオン伝導構造体に樹脂粉末、ガラス粉末、セラミック粉末、不織布及び多孔質フィルムから選ばれる一種以上の支持体を含有させる工程を含むことが好ましい。この際、前記イオン伝導構造体中の支持体の含有量は 1 ~ 5 0 w t % であるのが好ましい。

【 0 0 6 7 】

次に、本発明の二次電池は、対向して設けられる正極及び負極の間にイオン伝導構造体を配して構成される二次電池であって、前記イオン伝導構造体を負極面と正極面とを結ぶ方向にイオン伝導度が高くなるように配置したことを特徴とするものである。

【 0 0 6 8 】

前記負極及び／又は正極がイオン伝導構造体を含有しているのが好ましく、該イオン伝導構造体が前記のイオン伝導構造体であるのがより好ましい。

【 0 0 6 9 】

前記負極が、充電反応でリチウムイオンを取り込み、放電反応でリチウムイオンを放出する物質から少なくとも構成され、且つ前記正極が、充電反応でリチウムイオンを放出し放電反応でリチウムイオンを取り込む物質から構成されるのが好ましい。また、前記負極が、金属リチウム、充電反応で析出するリチウムと合金化する金属、及び充電反応でリチウムをインターカレートし、放電反応でリチウムイオンをデインターカレートする化合物、から選択される一種類以上の物質から少なくとも構成され、且つ前記正極が、少なくとも充電反応でリチウムイオンをデインターカレートし、放電反応でリチウムイオンをインターカレートする物質から構成されるのが好ましい。この際、前記負極が、金属リチウム、黒鉛を含めた炭素材料、リチウム金属、リチウムと電気化学的に合金化する金属、スズ酸化物、遷移金属酸化物、遷移金属窒化物、リチウムスズ酸化物、リチウム遷移金属酸化物、リチウム遷移金属窒化物、遷移金属硫化物、リチウム遷移金属硫化物、遷移金属炭化物、リチウム遷移金属炭化物、から選択される一種類以上の物質から構成されるのが望ましく、前記正極が、遷移金属酸化物、遷移金属窒化物、リチウムスズ酸化物、リチウム遷移金属酸化物、リチウム遷移金属窒化物、遷

移金属硫化物、リチウム遷移金属硫化物、遷移金属炭化物、リチウム遷移金属炭化物、から選択される一種類以上の物質から少なくとも構成されるのが望ましい。また、前記リチウムと電気化学的に合金化する金属が非晶質合金であるのが好ましい。

【 0 0 7 0 】

前記負極が、少なくとも充電時に水素を吸蔵し放電時に水素イオンを放出する水素吸蔵合金から構成されるのが好ましい。

前記負極が、少なくとも亜鉛から構成されるのが好ましい。

前記正極が、少なくとも水酸化ニッケルから構成されるのが好ましい。

【 0 0 7 1 】

前記正極が、少なくとも、酸素を吸着して活性化する触媒から構成されるのが好ましい。

前記負極が少なくとも鉛から構成され、正極が少なくとも酸化鉛から構成されるのが好ましい。

【 0 0 7 2 】

次に、本発明の二次電池の製造方法は、対向して設けられる正極及び負極の間にイオン伝導構造体を配して構成される二次電池の製造方法であって、前記イオン伝導構造体を用い、該正極面と負極面とを結ぶ方向のイオン伝導度が高くなるように、イオン伝導構造体を配置することを特徴とするものである。

【 0 0 7 3 】

前記イオン伝導構造体を前記負極及び／又は正極上に形成し該負極と該正極とを対向配置するのが好ましい。

【 0 0 7 4 】

イオン伝導構造体を含有させて負極を形成する工程、及び／又は、イオン伝導構造体を含有させて正極を形成する工程を含むのが望ましい。該イオン伝導構造体が前記方法で作製したイオン伝導構造体であるのがより好ましい。この際、負極及び／又は正極に、イオン伝導構造体を形成し得るポリマー、モノマー、オリゴマーを含有した溶液を含浸させた後、電極活物質層中でイオン伝導構造体を形成するのが好ましく、重合反応もしくは架橋反応で前記イオン伝導構造体を形成

するのがより好ましい。また、負極活物質及び／又は正極活物質にイオン伝導構造体を混合し集電体上に形成するのが好ましい。

【0075】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

（イオン伝導構造体）

まず、本発明のイオン伝導構造体の実施態様について図1を参照して説明する。

【0076】

本発明者らは、高分子マトリックス及び支持電解質から主として構成されるイオン伝導構造体において、該高分子マトリックスが親水性セグメントと疎水基からなる側鎖を有する疎水性セグメントから構成された架橋構造を有する高分子鎖から構成され、該高分子鎖の主鎖部と疎水性セグメントの側鎖部が配向性を少なくとも有するイオン伝導構造体を使用すると、イオン伝導性が高く機械強度に優れたイオン伝導構造体を提供できること、またこのイオン伝導構造体を二次電池に使用することで高容量で充放電効率が高く長寿命のリチウム二次電池を提供できることを見出した。

【0077】

これは、次のような理由によると考えられる。図1は本発明のイオン伝導構造体の高分子構造を模式的に示す図である。図1（a）のように高分子マトリックスを構成する高分子鎖の側鎖部102と主鎖部101がそれぞれ配向することで、規則正しい高分子鎖の骨格構造が形成できる。また、本発明のイオン伝導構造体を構成する高分子鎖は架橋結合104を形成しているため、立体的に規則性を持つ強固な骨格構造を形成することができ、機械的強度に優れたイオン伝導構造体が得られると考えられる。この際、図1のように疎水セグメントの疎水基を有する側鎖部を一定方向に配向することによって、親水性セグメントの親水性官能基が並んだイオンの伝導経路105が一定方向に形成され、配向性を持たず無秩序に親水性官能基が存在する図1（b）のようなものに比べてイオンの伝導経路方向にイオンが移動しやすくなり、イオン伝導性が向上すると考えられる。す

なわち、図 1 (a) のようにイオンの伝導経路が一定方向に形成されていると、イオンはその経路に沿って容易に移動することが可能であるが、図 1 (b) のようにイオンの伝導経路が形成されていない場合は一定方向に移動することができず複雑に迂回したりするためイオンの移動経路は必然的に長くなる。イオン伝導度はイオン濃度とイオンの電極間方向での移動速度に比例して大きくなるので、イオン伝導構造体の一定空間内のイオン数及びイオンの移動度が同一であれば、移動経路の短い方が電極間方向の移動速度が大きくなるため、イオン伝導度は高くなる。このため、図 1 (a) のイオン伝導経路に沿った方向にはイオン伝導経路と異なる方向に比べてイオン伝導性が向上するようになり、イオン伝導的に異方性を示すようになる。

【 0 0 7 8 】

また、高分子マトリックスが架橋により図 1 (a) のような網目構造を有することで上記イオン伝導経路が加熱等により壊れることなく安定に存在することができるため、イオン伝導構造体の熱的安定性も向上し、また乾燥時においても高分子マトリックスの収縮等の構造変化が起こりにくくなり安定性が向上する。さらに、イオン伝導構造体が溶媒を含有するゲル状であるような場合は、このように安定な網目構造が溶媒を安定にかつ大量に保持するため、溶媒の含有量を増加すること、すなわち高分子マトリックスの含有量を低減することが可能となり、イオン伝導構造体の一定空間内の溶媒量やイオン数を増加することができるようになり、結果としてイオン伝導性の向上が可能となる。

【 0 0 7 9 】

高分子マトリックスを構成する側鎖部と主鎖部が配向することについては、疎水基と親水基を持つ両親媒性分子が分子同士の疎水基同士及び親水基同士の対向させた構造の二分子膜を形成するように、この高分子マトリックスの側鎖部 1 0 2 と親水性官能基 1 0 3 とで両親媒性分子と同様の機能を発揮し、図 1 (a) のように疎水基同士及び親水基同士が互いに向かい合った層状（ラメラ構造）に並んだ二分子膜構造を構成することで、高分子鎖の側鎖部の配向を生じさせていると考えられる。また、側鎖である疎水基と親水基 が配向性を持つことで主鎖も秩序性を有することすなわち配向することになり、主鎖部と側鎖部がそれぞれ配

向性を持つと考えられる。この際、疎水基の炭素数が多く長い疎水基のほうがラメラ構造を形成しやすくなり、規則的に配列した構造を形成し易くなる。

【0080】

高分子鎖の側鎖部と主鎖部の配向方向としては、それぞれの配向方向が異なると、骨格構造が多次元的に安定に構成されることでイオンの伝導経路が形成されやすくなるため好ましく、更に、図1(a)図のように側鎖部の配向方向が主鎖部の配向方向に対して垂直であるとより好ましい。このような場合は、高分子鎖が最も安定した構造の骨格を構成することが可能になり、またイオンの伝導経路も安定に形成されるため、イオン伝導性の良好な方向を持つすなわちイオン伝導的に異方性を有する機械的強度に優れたイオン伝導構造体を得られるようになる。

【0081】

また、イオン伝導構造体をフィルム状で二次電池に使用する場合は、疎水セグメントの側鎖部をフィルムの最も広い面に対して垂直方向に配向するとイオンの伝導経路が垂直方向に形成されやすくなるため好ましく、高分子鎖の主鎖部をフィルムの最も広い面に対して平行に配向させるとフィルム面方向の機械強度がより向上し、電池製造時に破断等が起りにくいためより好ましい。

【0082】

このように配向させる方法としては、磁場や電場を印加した状態でのモノマーの重合架橋反応やポリマーの架橋反応等により高分子マトリックスを形成する方法、ラビング処理やフッ素樹脂コート等の撥水処理を施した基板上でモノマーの重合架橋反応やポリマーの架橋反応を行い高分子マトリックスを形成する方法、高分子マトリックスを延伸処理する方法等が挙げられる。

【0083】

上記の配向性の有無及び配向方向を観察する方法としては、例えば、偏光顕微鏡、X線回折測定装置、X線小角散乱測定装置および電子顕微鏡で直接観察する方法、赤外吸収スペクトル装置、核磁気共鳴スペクトル装置及び熱分析測定装置でイオン伝導構造体内の特定の結晶構造部を測定し、上記方法と組み合わせて観察する方法や延伸工程と組み合わせて延伸前後の変化から観察する方法、が挙げ

られる。

【 0 0 8 4 】

偏光顕微鏡で観察する方法としては、クロスニコル偏光下で試料の明暗の変化から光学的異方性を観察して配向の有無や配向方向、更に配向状態のばらつきを測定する等の常法が挙げられる。

【 0 0 8 5 】

X線回折測定装置やX線小角散乱測定装置で配向性を観察する方法としては、試料にX線を照射して得られる回折または散乱パターンから測定する方法、すなわち、ポイントビーム状のX線を試料に照射したとき、スポット状の ラウエパターンを形成していれば配向性を有し、配向性が減少するとリングパターンに近づき、完全なリングパターンであれば配向性が全く無くなることから測定する方法が挙げられる。

【 0 0 8 6 】

この際、スポット状のラウエパターンから配向方向についても測定することが可能である。また別の方法として、試料の異なった方向からラインビーム状のX線を照射して微結晶の回折または散乱ピークを測定することで試料の無配向・面配向・一軸配向・二重配向等の配向の有無・方位を測定することも可能である。

【 0 0 8 7 】

すなわち、測定試料に微結晶を有することが既知であれば、測定試料のX, Y, Z軸をはじめとするあらゆる方向からX線を照射して回折または散乱ピークを測定した場合、特定方向から照射した時のみ特定位置に現れるピークが存在すればそのピーク位置に応じた面間隔を有する微結晶がその照射方向に沿った方向のみに存在することになり、微結晶が特定方向に配向していることを示唆する。例えば、測定試料に微結晶を有することが下記記載の測定方法等で既知であれば、まず測定試料を粉末状態にして微結晶の有する面間隔に相当するピーク位置を測定した後、測定試料そのままの状態でX, Y, Z軸をはじめとするあらゆる方向からX線を照射し、微結晶の有する面間隔に相当するピークが出現する照射方向を測定する。仮に透過法（小角）で測定した時このピークが出現する方向が試料のX軸方向のみであれば、X軸に沿った方向へ一軸配向していて、XY面に沿っ

た方向のみでピークが出現する場合はX Y面に平行な方向へ面配向していて、X軸とY軸方向のみでピークが出現する場合はそれぞれX軸とY軸に沿った方向へ二重配向していて、全方向でピークが出現したうえピーク強度比が同一である場合は全くの無秩序すなわち無配向である。

【0088】

また、全ての方向でピークが出現するものの異なる強度比で現れる場合は、配向性を有しているが全体での秩序性すなわち配向性が低いと考えられる。この照射方向を変えて強度比を測定する際は、測定試料を球形にして測定する方法や照射方向に合わせて一定形状で切り出して測定する方法等、形状を照射方向に対して一定にすることで正確に判断することができる。更に、温度変化によって試料の特定の結晶構造が変化するような場合、例えば加熱により結晶が非晶質へ変化することで特定の面間隔が消滅するような時に、その温度変化に伴うピークの変化を測定することで、内部構造のその特定部分のみの配向の観察が可能である。

【0089】

イオン伝導構造体内の特定の結晶部を測定する方法として、赤外吸収スペクトル装置では結晶部特有の吸収帯の有無や強度比から測定する方法、核磁気共鳴スペクトル装置では加熱冷却に伴うピーク形状の変化から、すなわちピーク幅の広い結晶部とピーク幅の狭い非結晶部の変化から（原子結合の回転が制限されている結晶部の原子スピンのケミカルシフトは、自由回転できる非結晶部の原子に比べて隣接原子との相互配置によるシフト量が平均化されないため、ピークが多段に分裂する現象）測定する方法、熱分析測定装置では示差熱分析で結晶化と融解の熱エネルギー量から測定する方法及び粘弾性測定で高分子鎖の側鎖部や主鎖部の緩和・分散温度やそのエネルギー量から測定する方法、が挙げられる。また、これらの測定と試料を延伸する工程を組み合わせ、延伸する前後や延伸方向でのピーク形状・強度変化または熱エネルギー量の変化によって配向性を観察する方法も可能である。

【0090】

本発明での配向性とは、上記記載の方法等で測定することによって観察される配向性を示し、完全な無配向でなければ配向性が弱くても本発明の配向性を有し

ていると考えるが、配向性が強いものが好ましい。配向性の強弱すなわち配向度は、上記記載の偏光顕微鏡やX線小角散乱測定装置等で特定方向の配向の割合を測定することで判断することができる。

【0091】

本発明での配向度を測定する方法としては、偏光顕微鏡ではクロスニコル偏光下の明暗視野の変化において明視野と暗視野の面積割合を測定することで算出し、X線小角散乱測定装置では試料のあらゆる方向からX線を照射して得られる特定面間隔に相当するピークの強度比から測定する。本発明において好ましい配向度は、偏光顕微鏡のクロスニコル偏光下で測定した場合、最も明視野が多くなる状態で明視野の面積割合／暗視野の面積割合が1.2以上、より好ましくは1.5以上が望ましく、X線小角散乱測定装置で測定した場合、特定面間隔に相当するピークの強度比で最もピーク強度が強い照射方向でのピーク強度／最もピーク強度が低くなる照射方向でのピーク強度が1.2以上、より好ましくは2.0以上が望ましい。

【0092】

イオン伝導構造体のイオン伝導性を測定する方法としては、イオン伝導構造体の一定間の抵抗値から測定する方法が挙げられる。例えば、図7のようにイオン伝導構造体を2枚の電極板で挟み、図7のように結線し、両電極702間のイオン伝導構造体701の抵抗値をインピーダンス測定装置703にて抵抗値 r を測定し、イオン伝導構造体の厚み d と面積 A を測定して、式（イオン伝導度 σ ）＝ $d / (A \times r)$ からイオン伝導度を算出する方法、電極間隔 w で電極長さ L のギャップ電極をイオン伝導構造体に密着させてインピーダンス測定装置にて電極間の抵抗値 r を測定し、イオン伝導構造体の厚み d を測定して、式（イオン伝導度 σ ）＝ $w / (L \times d \times r)$ からイオン伝導度を算出する方法等が挙げられる。

【0093】

次に、本発明のイオン伝導構造体の骨格を構成する高分子マトリックスとしては、親水性セグメントと疎水基からなる側鎖を有する疎水性セグメントから構成された架橋構造を有する高分子鎖からなることである。

【0094】

イオン伝導構造体の骨格を構成する高分子マトリックスの組成や化学構造を解析する方法としては、赤外吸収スペクトル装置や可視紫外吸収スペクトル装置で結合や原子団の組成を解析する方法、核磁気共鳴スペクトル装置、電子スピン共鳴スペクトル装置や旋光分散装置で結合や原子団の組成及び構造を解析する方法、マススペクトル装置で原子団の組成を解析する方法、液体クロマトグラフィー・ガスクロマトグラフィー等の各種クロマトグラフィーで原子団の組成や重合度等の構造を測定する方法、官能基の直接滴定法等で同定・定量する方法、で行うことができる。この際、測定試料は測定方法に応じてそのままで行ったり化学的に分解等の処理を行った上で測定する。

【0095】

高分子骨格を形成する疎水基からなる側鎖を有する疎水性セグメントとしては、主鎖に結合した側鎖部に疎水基を有する構造の繰り返し単位を示し、疎水基からなる側鎖を少なくとも1以上有していれば疎水基を含有しない側鎖があっても良い。また、セグメントとしての繰り返しは必ず同一の形での繰り返しである必要はなく、繰り返し単位の向きが反転した状態や繰り返し単位間に別の構造のセグメントを有する等、繰り返し単位が連続していない状態も含む。疎水基からなる側鎖としては、メチル基を除く疎水基から主としてなり疎水性を示す基であれば親水性官能基を含有していても良く、アルキル基・アルケニル基・芳香族基等から主としてなる基が挙げられる。中でも、イオン伝導経路の形成の面で炭素数6以上のアルキル基を含有すものが望ましく、炭素数が6以上好ましくは10以上の直鎖状のアルキル基を含有すものがより望ましい。さらに、炭素数が6から22好ましくは10から22の直鎖状のアルキル基を有するものであると、低温時のイオン伝導性の低下が少ないので好ましい。また、このアルキル基が側鎖の末端に存在するような場合はイオン伝導経路が安定に配向するので望ましく、疎水基が炭素数6から22の直鎖状のアルキル基や炭素数6から22の直鎖状のアルキル基を有するアルキルベンジル基であるのがより望ましい。

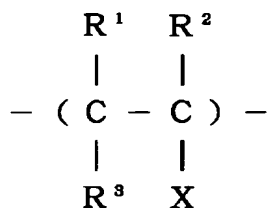
【0096】

このような中でも、疎水性セグメントとして下記のような一般式(1)で表される構造を有するものが望ましい。

【0097】

【化15】

一般式(1)



【0098】

式中の、 R^1 から R^3 はそれぞれH又はアルキル基であり、H又は CH_3 が好ましい。Xは炭素数6以上のアルキル基Rを有する基であり、アルキル基Rは炭素数6以上の直鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数が6から22の直鎖状のアルキル基がより好ましい。また、アルキル基Rが側鎖であるXの末端に存在するような場合はイオン伝導経路が安定に配向するので望ましい。さらに、Xは、上記のアルキル基R以外に、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-COO^-$ (カルボン酸基)、 $-CONH-$ 、 $-CONR-$ 、 $-OCONH-$ 、 $-OH$ 、 $-CN$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH-$ 、 $-NHR-$ 、 $-NR_2$ 、 $-NH_3^+$ 、 $-NRH_2^+$ 、 $-NR_2H^+$ 、 $-NR_3^+$ 、 $-NO_2$ 、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3^-$ (スルホン酸基)、 $-SH$ (Rはアルキル基) から選ばれる群からなる親水性官能基を一種以上有している場合も含み、上記のアルキル基Rを有する一般式 $-S-T-R$ で表される場合 (Sは無し又は $-(CH_2)_{n'}$ 、 $-C_6H_4-$ 、 $-C_{10}H_6-$ から成る群 (n' は整数) から選択される一以上の基、Tは無し又は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ から成る群から選択される一以上の基) も含む。

【0099】

高分子骨格を形成する親水性セグメントとしては、親水性を有する基を少なくとも1以上を有する構造の繰り返し単位を示し、親水性を有する基が主鎖部にある場合でも側鎖部にある場合でも良い。また、セグメントとしての繰り返しは必ず同一の形での繰り返しである必要はなく、繰り返し単位の向きが反転した状態

や繰り返し単位の間にも別の構造のセグメントを有する等、繰り返し単位が連続していない状態も含む。親水性を有する基としては、イオン伝導経路の形成の面で $-O-$, $-CO-$, $-OCOO-$, $-COO^-$ (カルボン酸基), $-CONH-$, $-CONR-$, $-OCONH-$, $-OH$, $-CN$, $-NH_2$, $-NH-$, $-NHR-$, $-NR_2$, $-NH_3^+$, $-NRH_2^+$, $-NR_2H^+$, $-NR_3^+$, $-NO_2$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-SO_3^-$ (スルホン酸基), $-SH$ (Rはアルキル基) から成る群から選ばれる少なくとも一種以上の結合もしくは官能基が好ましく、 $-COO^-$ (カルボン酸基), $-CONH_2$, $-CONHR$, $-OH$, $-CN$, $-NH_2$, $-NR_2$, $-NH_3^+$, $-NRH_2^+$, $-NR_2H^+$, $-NR_3^+$, $-NO_2$, $-SO_3^-$ (スルホン酸基), $-SH$ (Rはアルキル基) のように末端となる官能基がイオン伝導経路が安定に形成されるのでより好ましい。また、イオン伝導構造体をリチウム電池等で使用する際は、 $-O-$, $-CO-$, $-OCOO-$, $-COO^-$ (カルボン酸基), $-CONH-$, $-CONR-$, $-OCONH-$, $-CN$, $-NH-$, $-NHR-$, $-NR_2$, $-NH_3^+$, $-NRH_2^+$, $-NR_2H^+$, $-NR_3^+$, $-NO_2$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-SO_3^-$ (スルホン酸基) (Rはアルキル基) から成る群、好ましくは $-O-$, $-CO-$, $-OCOO-$, $-COO^-$ (カルボン酸基) $-CONR-$, $-CN$, $-NR_2$, $-NR_3^+$, $-NO_2$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-SO_3^-$ (スルホン酸基) (Rはアルキル基) から成る群から選ばれる少なくとも一種以上の結合もしくは官能基が親水性を有する基とリチウム等との反応が起こりにくいため望ましい。

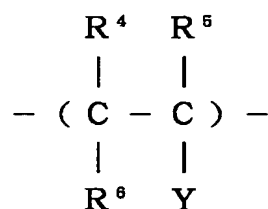
【0100】

このような中でも、親水性セグメントとして下記のような一般式(2)で表される構造を有するものが望ましい。

【0101】

【化 16】

一般式 (2)



【0102】

式中の、 R^4 から R^6 はそれぞれ H 又はアルキル基であり、H 又は CH_3 が好ましい。Y は親水性を有する基である。この場合、Y は、上記の親水性を有する基以外に、側鎖の途中にアルキル基や芳香族基等の他の基を有して末端に親水性官能基を有する場合も含み、一般式 $-S-T-Y'$ で表される場合 (S は無し又は $-(CH_2)_{n'}-$ 、 $-C_6H_4-$ 、 $-C_{10}H_6-$ から成る群 (n' は整数) から選択される一以上の基、T は無し又は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ から成る群から選択される一以上の基、 Y' は親水性を有する基) 等が挙げられる。

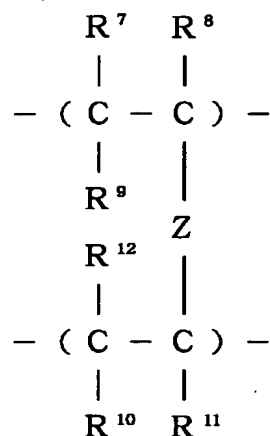
【0103】

高分子骨格を形成する高分子鎖の架橋構造としては、水素結合やイオン対を形成して結合するイオン結合のような物理的な結合と共有結合からなる化学的な結合が挙げられるが、水素結合等の物理的結合は温度変化や pH の変化等によって結合が切断して結合状態が変化することもあるため、このような変化の少ない化学的に結合した共有結合を形成しているものが好ましい。このような中でも、高分子鎖の架橋構造が下記一般式 (3) で表されるセグメントで架橋した構造であると上述の疎水性セグメントと親水性セグメントで安定な構造を形成しやすいので望ましい。

【0104】

【化 17】

一般式 (3)



【0105】

式中の、 R^7 から R^{12} はそれぞれ H 又はアルキル基であり、H 又は CH_3 が好ましい。Z は架橋結合を形成する基であり、特に限定は無く、一般式 (3) のように両端が結合し得るものであれば特に限定はないが、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CONR}-$ 、 $-\text{OCONH}-$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHR}-$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SH}$ (R はアルキル基) から成る群から選ばれる少なくとも一種以上の結合もしくは官能基を有するものが好ましい。

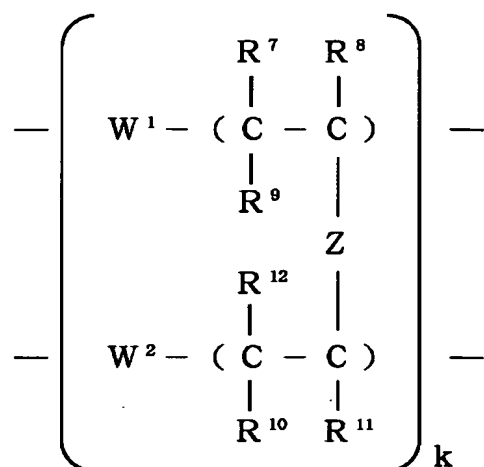
【0106】

本発明のイオン伝導構造体の高分子マトリックスは、上記記載のようなセグメントから構成されていれば良いが、構造が下記一般式 (4) で表される構造を有するものがイオン伝導経路が安定に形成されかつ機械的強度も良好なため好ましい。

【0107】

【化 1 8】

一般式 (4)



【0 1 0 8】

ここで、 W^1 及び W^2 は、上記記載の一般式 (1) を A とし一般式 (2) を B とした場合、 W^1 が A_m で W^2 が B_n で表される構造、または W^1 及び W^2 それぞれが $A_m B_n$, $A_l B_m A_n$, $B_l A_m B_n$, $(AB)_n$, $(ABA)_n$, $(BAB)_n$ で表される群から選択される 1 つの構造からなる。

【0 1 0 9】

式中、 R^7 から R^{12} 及び Z は上記記載の一般式 (3) の場合と同様であり、同様であり、 k , l , m 及び n はそれぞれ独立した 1 以上の整数である。なおこの一般式 (4) は、通常の共重合体を示す一般式と同様に、高分子全体が必ず一定の繰り返し単位を形成していることを示しているのではなく高分子全体を平均した状態での繰り返し単位を示している。

【0 1 1 0】

以上が本発明のイオン伝導構造体の構造に関する詳細な説明である。

次に、本発明のイオン伝導構造体は、ガラス転移温度が好ましくは -20°C から -120°C 、より好ましくはガラス転移温度が -30°C から -100°C 、更に好ましくはガラス転移温度が -50°C から -100°C であることが望ましい。ガラス転移温度は、高分子 (ポリマー) 特有の構造変化の現象を示す転移温度すな

わちポリマー主鎖の熱運動の緩和温度である。ポリマーは、一般的にポリマーの温度が上昇するとともに、ポリマーの主鎖の熱運動が起こらないガラス状の堅い構造から、ポリマーの主鎖の熱運動が緩和されある程度の自由度を持つゴム状の柔らかい構造へ変化し、さらにポリマーの主鎖が完全に自由度を持つ液体へ変化する。すなわちこのガラス状からゴム状に構造変化する温度がガラス転移温度である。イオン伝導構造体のガラス転移温度が上記のような温度にあると、低温時においてもイオン伝導構造体を構成する高分子マトリックスの熱運動の大きな低下がなくイオンの拡散もあまり低下しないため、低温時のイオン伝導性の低下が抑制され、更に、室温時や高温時にも高分子の軟化による機械的強度低下も少ない。

【0111】

イオン伝導構造体のガラス転移温度を制御するには、イオン伝導構造体を構成している高分子マトリックス自体のガラス転移温度を制御すること、イオン伝導構造体が可塑剤を含有するような場合は可塑剤の含有量を増減させることで可能である。高分子マトリックス自体のガラス転移温度を制御するには、ガラス転移温度の低いポリマーを使用して高分子マトリックスを形成すること、本発明のような架橋構造を有する高分子マトリックスにおいては架橋密度を増減することで調節可能である。

【0112】

このガラス転移温度は、熱機械分析装置 (Thermomechanical Analyzer) を用いた圧縮荷重法による測定や示差走査熱量計 (Differential Scanning Calorimeter) による測定などの熱分析で求めることができる。

【0113】

イオン伝導構造体の機械的強度を測定する方法としては、加圧や引張りといった加重をかけた際の変形率から算出するヤング率で表す方法が挙げられる。機械的強度は、ヤング率で 1×10^5 パスカル (Pa) 以上であるのが好ましく、 2×10^5 パスカル (Pa) 以上であるとより好ましい。この機械的強度が引張り強度であると、イオン伝導構造体を薄いフィルム状で二次電池に使用するような

場合は、電池製造時の加工性においてより望ましい。

【0114】

イオン伝導構造体の支持電解質としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン等の陽イオンと、ルイス酸イオン (BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 BPh_4^- (Ph: フェニル基)) とから成る塩、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、硫酸、塩酸、硝酸等の酸、およびこれらの混合物が挙げられる。中でも、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の塩または水酸化物、硫酸から選ばれる少なくとも一種以上であるのが好ましい。

【0115】

また、本発明のイオン伝導構造体は、可塑剤を含有している場合も好ましい。可塑剤は、本発明のイオン伝導構造体を構成する高分子マトリックスのガラス転移温度を低下させて軟化させる物質を示し、リン酸エステル、フタル酸エステル、脂肪酸エステル、フタル酸ポリエステル、塩化パラフィン、ショウノウ、ブタジエン系ポリマーや各種溶媒が使用できる。イオン伝導構造体が可塑剤を含有していると、可塑剤を含有していない場合より機械的強度面や液漏れ等の面が若干低下するが、イオンの拡散が良好になりイオン伝導性が向上する。また可塑剤が上記の支持電解質を溶解し得る溶媒であるとイオンの拡散がさらに向上するため望ましい。高分子マトリックスと可塑剤の比率が、可塑剤の重量/高分子マトリックスの重量で1~20であると機械的強度の低下が少ないので望ましい。さらに、可塑剤が溶媒である場合にはこの比率が、高分子マトリックスが溶媒を飽和状態まで含有した状態での比率であるとより望ましい。

【0116】

上記のような高分子マトリックスと可塑剤の比率を持つイオン伝導構造体を形成するには、高分子マトリックスと可塑剤の組み合わせを考慮する必要がある。可塑剤が溶媒である場合には、好ましくは溶解度パラメータが15.0~30.0 (J/cm^3)^{1/2}である溶媒を、より好ましくは溶解度パラメータが17.0~30.0 (J/cm^3)^{1/2}である溶媒を選択すると支持電解質の溶解性が良

好になるため望ましい。このような溶媒を選択する場合の高分子マトリックスとしては、高分子鎖全体の溶解度パラメータが $14.0 \sim 28.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ であるのが好ましく、さらには高分子マトリックス中の親水性セグメントの溶解度パラメータが $14.0 \sim 30.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ であると高分子マトリックス中に安定に溶媒が含有され機械的強度の低下も少ないのでより好ましい。溶媒と高分子マトリックスの溶解度パラメータの差が大きいと溶媒と高分子マトリックスの親和性が低下するが、溶解度パラメータの差が小さくなると高分子マトリックスが安定に溶媒を含有することができるようになり、加圧時の可塑剤の液漏れが低減する等、安定性も向上するためより望ましい。

【0117】

上記記載の溶解度パラメータ ($\delta \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$) は、溶媒では、溶媒の凝集エネルギー密度の平方根として表され、 $\delta = (\Delta h_{vap} / V^0)^{1/2}$ (式中、 Δh_{vap} は溶媒のモル蒸発熱、 V^0 は溶媒のモル体積) の式から算出される溶媒の溶解性を示す溶媒固有の値であり、例えば水は $\delta = 42$ 、エタノールは $\delta = 22.4$ 、ヘキサンは $\delta = 14.6$ である。また、高分子の溶解度パラメータ (δ) は、高分子の無限溶解度または最高膨潤度を与える溶媒の溶解度パラメータ = 高分子の溶解度パラメータとする実験的に算出した値や高分子の官能基の分子凝集エネルギーから算出した値であり、本発明の高分子の溶解度パラメータは高分子の官能基の分子凝集エネルギーから算出した値を使用している。溶解度パラメータ (δ) を高分子の官能基の分子凝集エネルギーから算出する方法は、 $\delta = \rho \Sigma F / M$ (式中、 ρ は高分子の密度 (g/cm^3)、 F はモノマーユニットの分子凝集エネルギー定数の総和 ($\text{(J/cm}^3)^{1/2}/\text{mol}$)、 M はモノマーユニットの分子量 (g/mol) である。) の式から算出する方法である。なお、 F の分子凝集エネルギー定数の総和を求める際は、講談社サイエンティフィック編集の溶剤ハンドブックや WILEY INTERSCIENCE 出版の POLYMER HANDBOOK Third Edition 記載の $H_o y$ の値を使用して算出した。

【0118】

このような可塑剤として具体的には、水または非プロトン性極性溶媒が挙げら

れ、より好ましくは、水、エーテル類、カーボネート類、ニトリル類、アミド類、エステル類、ニトロ化合物、硫黄化合物、ハロゲン化物から成る群 から選ばれる少なくとも一種以上の溶媒およびこれらの混合溶液が挙げられる。具体例としては、水、アセトニトリル、ベンゾニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、ジクロロエタン、ジエトキシエタン、1, 2-ジメトキシエタン、クロロベンゼン、 γ -ブチロラクトン、ジオキソラン、スルホラン、ニトロメタン、ジメチルサルファイド、ジメチルサルオキシド、ジメトキシエタン、ギ酸メチル、3-メチル-2-オキダゾリジノン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-プロピルシドノン、二酸化イオウ、塩化ホスホリル、塩化チオニル、塩化スルフリル、又は、これらの混合液が挙げられる。

【0119】

イオン伝導構造体の形状としては、使用形態に合わせて自由に選択すれば良く、イオン伝導構造体を構成する高分子マトリックスの形状も限定されるものではない。例えば、フィルム状で二次電池に使用する際のイオン伝導構造体は、フィルム状の高分子マトリックスから構成されているもの、粒状の高分子マトリックスを結着剤等でフィルム状に加工したもの、粒状の高分子マトリックスを熱プレス等でフィルム状に成形した高分子マトリックスから構成されているもの等が挙げられる。この際、イオン伝導構造体は、機械的強度を向上させるために、樹脂粉末、ガラス粉末、セラミック粉末、不織布及び多孔質フィルムから選ばれる一種以上の支持体を含有していても良い。更に、この樹脂粉末、ガラス粉末、セラミック粉末が球状であれば、イオン伝導構造体中に支持体を均一に含有させることができるようになるため好ましい。これらの支持体の含有量は、イオン伝導性の面から好ましくは1～50wt%、より好ましくは1～40wt%であるのが好ましい。

【0120】

以上が本発明のイオン伝導構造体であり、次いで本発明のイオン伝導構造体の製造方法について詳細に説明する。

本発明のイオン伝導構造体の製造方法は、少なくとも高分子マトリックスと支持電解質から構成されるイオン伝導構造体の製造方法において、このイオン伝導構造体が上述したイオン伝導構造体であることである。

【 0 1 2 1 】

本発明者らは上述したイオン伝導構造体が、

1) 疎水基からなる側鎖を有する第 1 のモノマーと、該第 1 のモノマーと共重合可能で親水性結合もしくは官能基を有する重合可能な第 2 のモノマーを、混合する工程、

2) 上記工程 1) で得られた混合物を重合し、高分子マトリックスを作製する工程

3) 持電解質を該高分子マトリックス中に含有させる工程、

の少なくとも前記 1) から 3) の工程を順次行うこと、

または、

1 a) 疎水基からなる側鎖を有する第 1 のモノマーと、該第 1 のモノマーと共重合可能で親水性結合もしくは官能基を有する重合可能な第 2 のモノマーと、支持電解質を混合する工程、

2 a) 上記工程 1 a) で得られた混合物を重合し、イオン伝導構造体を作製する工程

の少なくとも前記 1 a) から 2 a) の工程を順次行うこと、

のいずれかの製造方法で可能になることを見出した。

【 0 1 2 2 】

これは、親水性官能基を有する重合可能なモノマーと、共重合可能な疎水基からなる側鎖を有するモノマーを共重合すると、疎水基からなる側鎖と親水性官能基を有する共重合体が形成される。この重合途中、重合中の共重合体に含有される疎水基と親水性官能基が互いに反発し、更に疎水基どうしが会合し、例えば疎水基と親水基を有する界面活性剤が層状に配向構造を形成するように、疎水基が配向した状態を形成する。疎水基からなる側鎖部が配向した状態を形成することで、主鎖部自体も配向性を持ち、共重合体全体が配向構造を形成する。この様な配向構造を形成した状態をとりながら更に重合反応が進むため、高分子骨格全体

に配向性を有する構造が形成され、上記のように高分子鎖の主鎖部と疎水基からなる側鎖部がそれぞれ配向した高分子マトリックスを有するイオン伝導構造体を製造することができると考えられる。

【0123】

（製造工程）

製造工程としては、基本的に、疎水基からなる側鎖を有する第1のモノマーと、第1のモノマーと共重合可能で親水性結合もしくは官能基を有する重合可能な第2のモノマーとを混合して得られた混合物を重合する方法であり、この際支持電解質を重合後に含有させる方法と、支持電解質をあらかじめ前記混合溶液に添加しておく方法がある。以下好ましい製造工程について図2～図3を参照して詳細に説明する。

【0124】

図2は、本発明の製造方法のフローチャートを示したものであり、図3は本発明の製造方法で使用する好ましい製造装置を示したものである。なお、図3の301は重合容器、302は温度調節装置、303光エネルギー照射装置である。

【0125】

図2にしたがって本発明の製造方法を説明する。

支持電解質を重合後添加する方法では、疎水基からなる側鎖を有する第1のモノマー、親水性結合もしくは官能基を有する第2のモノマーを混合し、必要に応じて架橋構造を形成し得る第3のモノマー、重合開始剤及び溶媒をこの混合物に添加して均一混合系になるまでよく攪拌する（工程A）。次いで、この混合物304を図3の重合容器301中に挿入し（工程B）、図3の温度調節装置302やエネルギー線照射装置303で加熱やエネルギー線等のエネルギーをこの容器内に与えて重合反応を行う（工程C）。容器内から重合生成物を取り出し、必要に応じて溶媒を除去し（工程E）、支持電解質をそのままの状態や溶媒に溶かした状態で重合生成物である高分子マトリックス内に含有させてイオン伝導構造体を得る（工程F）。

【0126】

支持電解質をあらかじめ添加しておく方法は、上記工程Aにおいて第1のモノ

マーと第2のモノマーの混合物中に支持電解質を添加しておく以外は、工程Aから工程Cまで上記方法と同様に行う。工程Cを行った後、容器内301から重合生成物を取り出し、必要に応じて溶媒を除去しイオン伝導構造体を得る（工程D）。

【0127】

上記各モノマーの添加量としては、まず第1のモノマーと第2のモノマーの混合比率が、第1のモノマーのモル数／第2のモノマーのモル数＝0.01～1、好ましくは0.02～0.5となる様に混合すると、イオン伝導経路が安定に形成されるため望ましい。また、第3のモノマーの添加量としては、（第1のモノマーのモル数＋第2のモノマーのモル数）／第3のモノマーのモル数＝0.1～30、好ましくは1～10となるように混合するとイオン伝導経路が安定に形成され機械強度も良好であるため望ましい。上記溶媒の添加量としては、上記各モノマーの合計重量に対して、好ましくは溶媒の重量／モノマーの合計重量＝0.5～20が、より好ましくは1～10が望ましい。

【0128】

重合反応を行う際（工程C）、重合反応によりガス発生するような場合を除き、密閉した系で重合を行うと溶媒やモノマーの蒸発に伴う組成比変化が抑制されるため好ましい。また、必要に応じて材料モノマーの析出等で系が分離しないように超音波分散等の攪拌しながら重合を行うことや一定温度に加温して重合を行うことも好ましい。

【0129】

さらに重合反応を行う際、高分子骨格の配向性を向上させるため、磁場や電場を印加した状態で重合を行う方法、ラビング処理や疎水処理等の表面処理を施した基体に接触させて重合を行う方法が好ましく、混合物を疎水性を有する基体に接触させて重合を行うとイオン伝導経路が安定に形成されやすくなるためより好ましい。疎水性を有する基体が水の接触角で20度以上の基板であるのが好ましく、50度以上の基板であるとより好ましく、更に基体全体が均一な接触角を有していると均一にイオン伝導経路が形成されるためより望ましい。

【0130】

この基体としては、粒状、板状、円筒状等の形状の基体が使用できるが、板状の基体を使用するとイオン伝導経路の方向を安定にかつ均一に制御しやすくなるため好ましい。例えばこのような疎水性を有する基体としては、テトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂やポリエチレン・ポリプロピレン樹脂等の疎水性樹脂の基体、ガラス・金属等の基体上にテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂フィルムやポリエチレンフィルム・ポリプロピレンフィルム等を貼り付けた基体、ガラス・金属等の基体上にテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂やポリエチレン・ポリプロピレン樹脂を塗布した基体、ガラス基板の水酸基をシリル化剤等で化学的に疎水基に置換した基体等が挙げられる。疎水性を有する基体を接触させる方法としては、少なくとも一面以上の面が疎水性を有する基体で構成されている重合容器を使用するのが望ましい。フィルム状の重合体を作製するような場合は、得られるフィルムの最も広い面がこの基体に接触した状態で重合するとイオン伝導経路がフィルムの厚さ方向に形成されやすくなるので好ましく、フィルムの最も広い面の両面がこの基体に接触した状態で重合するのがより好ましい。

【 0 1 3 1 】

また、重合反応としては、使用するモノマーにより可能な重合方法を用いるが、熱エネルギー、プラズマエネルギーおよびエネルギー線から選ばれる一種以上のエネルギーを使用した重合反応であると重合が制御しやすいので好ましく、エネルギー線としては紫外線、電子線、放射線から選ばれる少なくとも一種以上のエネルギーであるのが望ましく、紫外線であると重合反応が制御しやすく安定なイオン伝導経路を形成しやすいのでより望ましい。さらに、この重合反応がラジカル重合反応であると、温和な条件で重合することができるためより好ましい。紫外線を使用してラジカル重合反応を行うような際は、重合溶液を加熱や冷却して温度を一定に保つようにすると、反応熱や光源からの赤外線による温度変化を低減し重合を安定に行うことができるため望ましい。

【 0 1 3 2 】

また、重合反応を行う工程以外に架橋構造を形成させる工程を行うとイオン伝導構造体のイオン伝導経路がより安定になり、更に機械的強度も向上するため好ましい。この架橋構造を形成させる工程としては、前記重合反応後に架橋構造を

形成する方法や重合反応と同時にを行う方法が挙げられる。重合反応後に架橋構造を形成させる方法としては、架橋構造を形成し得るモノマーにより可能な方法を使用し、例えば高分子にラジカル発生剤を添加したり、紫外線、電子線、ガンマ線、熱線、プラズマ等を照射してラジカルを発生させて架橋反応を起こす方法、高分子鎖の一部の活性基を架橋剤と反応させて架橋反応を起こす方法が挙げられる。重合反応と同時に架橋構造を形成させる方法としては、上記重合反応をそのまま使用する方法であるが、使用するモノマーの混合物中に重合反応で架橋構造を形成する第3のモノマーを添加して重合反応を行うとイオン伝導構造体のイオン伝導経路がより安定にかつ均一に形成されるようになり好ましい。

【0133】

このようにして得られた高分子マトリックスを、更に磁場や電場を印加する方法や延伸処理を行う等の方法で高分子骨格の配向性を向上させることも望ましい。これらの処理を行う際、高分子マトリックスを加熱して行うと高分子骨格の配向性を更に向上させることができるためより望ましい。

【0134】

重合反応後の溶媒を除去する際（工程D・E）、揮発性の高い溶媒であればそのまま、揮発性の低い溶媒であれば揮発性の高い溶媒で置換した後で、低温で減圧乾燥するのが好ましく、凍結させた状態で減圧乾燥すると溶媒除去に伴う収縮等の変形を低減できるためより好ましい。この際、未反応のモノマー等を除去するために洗浄工程を行いその後乾燥することも可能である。

【0135】

支持電解質を含有させる際（工程F）、支持電解質が固体であれば溶媒に溶かした状態で、支持電解質が液体であればそのままの状態または溶媒に溶かした状態で高分子マトリックス内に含浸させる方法が好ましい。含浸させる方法としては、得られた高分子マトリックスを支持電解質を溶かした溶液中等に浸漬する方法が好ましく、この際加熱や加圧等を行うことも望ましい。支持電解質を溶媒に溶かして含浸させるような場合は、その後必要に応じて溶媒を除去する工程を行うことも可能である。また、イオン伝導構造体中に可塑剤としての溶媒を含有させた状態で使用するような際は、使用する可塑剤としての溶媒に支持電解質を溶

解して含浸させる方法や、別の溶媒で支持電解質を含浸させ一度溶媒を除去したあと可塑剤を吸液させる方法が挙げられる。また、支持電解質を最初から重合溶液に添加する場合でも、再度支持電解質を含浸させることや可塑剤を含浸させることも可能である。

【0136】

可塑剤を含有させる量としては、高分子マトリックスと可塑剤の比率が、可塑剤の重量／高分子マトリックスの重量で1～20になるように上記方法で含有させるのが好ましい。可塑剤の重量／高分子マトリックスの重量が1より小さいとイオン伝導構造体の柔軟性が低下しイオン伝導性が低下し、20より大きくなると機械強度が低下する傾向が見られる。また、高分子マトリックスが可塑剤を飽和状態になるまで含有していると、イオン伝導構造体を使用する際の可塑剤のさらなる吸液が防止でき経時的安定性が向上するためより好ましい。

【0137】

また、イオン伝導構造体は使用する形状で重合して作製する方法以外に、得られたイオン伝導構造体を、または支持電解質や可塑剤を添加する前の高分子マトリックスを所定の形状に切断して使用方法、イオン伝導構造体や高分子マトリックスを粉砕して粉末状に加工した後結着材と共に所定の形状に成型して使用方法、イオン伝導構造体や高分子マトリックスを粉砕した粉末状高分子や乳化重合や懸濁重合で得られた粉末状高分子を熱プレスでフィルム等の形状に加工する方法等も挙げられる。

【0138】

さらに、上記工程以外にイオン伝導構造体に支持体を含有させる工程を併有することも好ましい。支持体を含有させる工程としては、混合溶液を重合容器に挿入する際（工程B）に支持体も容器内に入れて支持体ごと重合する方法、イオン伝導構造体や高分子マトリックスを粉砕して粒状にしたものと支持体を混合する、または支持体に担持させる方法等が挙げられる。支持体としては、樹脂粉末、ガラス粉末、セラミック粉末、不織布及び多孔質フィルムから選ばれる一種以上の支持体を使用するのが望ましい。これらの支持体の含有量を、イオン伝導構造体全体の好ましくは1～50wt%、より好ましくは1～40wt%に制御する

と、イオン伝導構造体全体の機械的強度を向上させ、また支持体とイオン伝導体自体の界面を伝わるイオン伝導経路も適度に形成されて、かつイオン伝導体自体の占有体積を低下させることが少ないので望ましい。また、これらの支持体とイオン伝導体自体の親和性や密着性を向上させるために、コロナ放電やプラズマ処理等で支持体の表面処理を行うことも好ましい。

【 0 1 3 9 】

以上が本発明の製造工程であり、次いで本発明で使用する各材料について詳細に説明する。

【 0 1 4 0 】

(疎水基からなる側鎖を有するモノマー)

疎水基からなる側鎖を有するモノマーとしては、重合した際に側鎖部を形成する部分に疎水基を有するモノマーを示し、疎水基からなる側鎖部を少なくとも 1 以上有していれば疎水基を含有しない側鎖部があっても良い。また、疎水基からなる側鎖部としては、メチル基を除く疎水基から主としてなり疎水性を示す基であれば親水性結合もしくは官能基を含有していても良く、アルキル基・アルケニル基・芳香族基等から主としてなる基が挙げられる。中でも、炭素数 6 以上のアルキル基を含有するものがイオン伝導経路が形成されやすくなるため好ましく、炭素数 6 以上望ましくは 10 以上の直鎖状のアルキル基を含有するものが側鎖部の配向性が良好になり安定にかつ全体的にイオン伝導経路が形成されるようになるのでより好ましく、炭素数が 6 から 22 望ましくは 10 から 22 の直鎖状のアルキル基を有するものが低温時のイオン伝導性が良好になるので更に好ましい。また、このアルキル基が側鎖の末端に存在するような場合は疎水側鎖の配向性が良好になりイオン伝導経路自体の配向性も向上するので望ましく、疎水基が炭素数 6 から 22 の直鎖状のアルキル基や炭素数 6 から 22 の直鎖状のアルキル基を有するアルキルベンジル基であるのがより望ましい。

【 0 1 4 1 】

また、モノマーの重合官能基としては、縮合重合・重縮合・開環重合等によりエステル結合、アミド結合、エーテル結合、ウレタン結合等の共有結合の形成が可能な基、付加重合し得るビニル基等が挙げられる。中でも、ビニル基または環

状エーテルが好ましく、ビニル基またはエポキシドがより好ましく、ビニル基が更に好ましい。ビニル基としては、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基、クロトン基等が挙げられ、エポキシドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、グリシジルエーテル等のアルキレンオキシドが挙げられる。

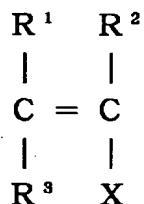
【0142】

このような中でも、疎水性セグメントとして下記のような一般式(5)で表される構造を有するものが望ましい。

【0143】

【化19】

一般式(5)



【0144】

式中の、 R^1 から R^3 はそれぞれH又はアルキル基であり、H又は CH_3 が好ましい。Xは炭素数6以上のアルキル基Rを有する基であり、アルキル基Rは炭素数6以上の直鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数が6から22の直鎖状のアルキル基がより好ましい。また、アルキル基Rが側鎖であるXの末端に存在するような場合はイオン伝導経路が安定に配向するので望ましい。さらに、Xは、上記のアルキル基R以外に、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-COO^-$ (カルボン酸基)、 $-CONH-$ 、 $-CONR-$ 、 $-OCONH-$ 、 $-OH$ 、 $-CN$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH-$ 、 $-NHR-$ 、 $-NR_2$ 、 $-NH_3^+$ 、 $-NRH_2^+$ 、 $-NR_2H^+$ 、 $-NR_3^+$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3^-$ (スルホン酸基)、 $-SH$ (Rはアルキル基) から選ばれる群からなる官能基を一種以上有している場合も含み、上記のアルキル基Rを有する一般式 $-S-T-R$ で表される場合 (Sは無し又は $-(CH_2)_n-$ 、 $-C_6H_4-$ 、 $-C_{10}H_6-$ か

ら成る群 (n' は整数) から選択される一以上の基、Tは無し又は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ から成る群から選択される一以上の基) も含む。このような具体例としては、アクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸セチル、アクリル酸ステアリル、ラウリル酸ビニル、ステアリル酸ビニル、オレイン酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリル酸アリル、クロトン酸オクチル、クロトン酸ステアリル、ドデシルベンジルアクリレート、ノニルフェニルメタクリレート、テトラエチレングリコールノニルフェニルエーテルメタクリレート、オクタエチレングリコールセチルエーテルアクリレート、N-ドデシルアクリルアミド、N,N-ジステアリルメタクリルアミド、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート、ビニルデカノエート、アリルドデカノエート、4-ドデシルスチレン等が挙げられる。

【0145】

また、疎水基からなる側鎖を有するモノマーが、このモノマーを重合したホモポリマーの溶解度パラメータが、 $12.0 \sim 18.0 (J/cm^3)^{1/2}$ 、好ましくは $14.0 \sim 18.0 (J/cm^3)^{1/2}$ であると、イオン伝導経路の形成の面で望ましい。なお、溶解パラメータの測定方法はイオン伝導構造体の項に記載してある方法が挙げられる。

【0146】

(親水性結合もしくは官能基を有するモノマー)

本発明の製造方法に使用する親水性結合もしくは官能基を有するモノマーは、親水性結合もしくは官能基を少なくとも1以上を有するモノマーであり、親水性結合もしくは官能基が主鎖部を形成する部分にある場合でも側鎖部にある場合でも良い。親水性結合もしくは官能基としては、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-COO^-$ (カルボン酸基)、 $-CONH-$ 、 $-CONR-$ 、 $-OCONH-$ 、 $-OH$ 、 $-CN$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH-$ 、 $-NHR-$ 、 $-NR_2$ 、 $-NH_3^+$ 、 $-NRH_2^+$ 、 $-NR_2H^+$ 、 $-NR_3^+$ 、 $-NO_2$ 、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3^-$ (スルホン酸基)、 $-SH$ (Rはアルキル基) から成る群から選ばれる少なくとも一種以上の官能基が好ましく、 $-COO^-$ (カルボン酸基)、 $-CONH_2$ 、 $-CONHR$ 、 $-OH$ 、 $-CN$ 、 $-NH_2$ 、 $-NR_2$ 、 $-NH_3^+$ 、 $-$

NRH_2^+ , $-\text{NR}_2\text{H}^+$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3^-$ (スルホン酸基), $-\text{SH}$ (Rはアルキル基) のように末端となる官能基がイオン伝導経路面より安定に形成されるためより好ましい。また、モノマーの重合官能基としては、縮合重合・重縮合・開環重合等によりエステル結合、アミド結合、エーテル結合、ウレタン結合等の共有結合の形成が可能な基、付加重合し得るビニル基等が挙げられる。中でも、ビニル基または環状エーテルが好ましく、ビニル基またはエポキシドがより好ましく、ビニル基が更に好ましい。ビニル基としては、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基、クロトン基等が挙げられ、エポキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、グリシジルエーテル等のアルキレンオキシドが挙げられる。

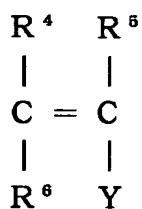
【0147】

このような中でも、親水性官能基を有するモノマーとして下記のような一般式(6)で表される構造を有するものが望ましい。

【0148】

【化20】

一般式(6)



【0149】

式中の、 R^4 から R^6 はそれぞれH又はアルキル基であり、H又は CH_3 が好ましい。Yは親水性結合もしくは官能基を有する基である。この場合、Yは、上記の親水性結合もしくは官能基以外に、側鎖の途中にアルキル基や芳香族基等の他の官能基を有して末端に親水性官能基を有する場合も含み、一般式 $-\text{S}-\text{T}-\text{Y}'$ で表される場合(Sは無し又は $-(\text{CH}_2)_{n'}$ -, $-\text{C}_6\text{H}_4$ -, $-\text{C}_{10}\text{H}_6$ -から成る群(n' は整数)から選択される一以上の基、Tは無し又は $-\text{O}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CONH}-$, $-\text{NHCO}-$ から成る群から選択さ

れる一以上の基、Y' は親水性結合もしくは官能基を有する基) 等が挙げられる。このような具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、3-ブタノイック酸、クロトン酸、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-メタクリロイロキシエチルコハク酸、4-ビニルベンジル酸及びそれらの塩、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アリルシアナイド、アクリルアミド、メタクリルアミド、アリルウレア、N, N-ジメチルアミノプルピルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、N-イソプロピルアクリレート、ビニルピリジン、4-ビニルアニリン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、1-アリル-3-(2-ヒドロキシエチル)-2-チオウレア、2-アリロキシエタノール、3-アリロキシ-1, 2-プロパジオール、アリルアルコール、メタアリルアルコール、ビニルベンジルアルコール、N-ビニルホルムアミド、ジエチレングリコールメタクリレート、トリプロピレングリコールメタクリレート、ジエチレングリコールビニルエーテル等が挙げられる。

【0150】

また、親水性結合もしくは官能基を有するモノマーが、このモノマーを重合したホモポリマーのガラス転移温度で0℃以下、好ましくは-10℃以下であると、得られるイオン伝導構造体の低温でのイオン伝導性が良好なため望ましい。更に、親水性結合もしくは官能基を有するモノマーが、このモノマーを重合したホモポリマーの溶解度パラメータが、 $14.0 \sim 30.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 、好ましくは $16.0 \sim 30.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ であると、イオン伝導構造体に可塑剤を使用する際の吸液性の面で望ましい。溶媒と高分子マトリックスの溶解度パラメータの差が大きいと溶媒と高分子マトリックスの親和性が低下するが、溶解度パラメータの差が小さくなると高分子マトリックスが安定に溶媒を含有することができるようになり好ましい。

【0151】

ガラス転移温度及び溶解パラメータの測定方法はイオン伝導構造体の項に記載してある方法が挙げられる。

【0152】

(架橋構造を形成し得る第3のモノマー)

架橋構造を形成し得る第3のモノマーとしては、水素結合やイオン対を形成して結合するイオン結合のような物理的な結合を形成するモノマーと共有結合からなる化学的な結合を形成するモノマーが挙げられるが、水素結合等の物理的結合は温度変化やpHの変化等によって結合が切断して結合状態が変化することもあるため、このような変化の少ない化学的に結合した共有結合を形成するモノマーが好ましい。またこのモノマーとしては、3以上の他のモノマーと重合し得る重合官能基を有しているものが好ましく、重合反応(工程C)のみで3以上のモノマーと重合し得る重合官能基を有するものがより好ましい。モノマーの重合官能基としては、縮合重合・重縮合・開環重合等によりエステル結合、アミド結合、エーテル結合、ウレタン結合等の共有結合の形成が可能な基、付加重合し得るビニル基等が挙げられる。中でも、ビニル基または環状エーテルが好ましく、ビニル基またはエポキシドがより好ましく、ビニル基が更に好ましい。ビニル基としては、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基、クロトン基等が挙げられ、エポキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、グリシジルエーテル等のアルキレンオキシドが挙げられる。

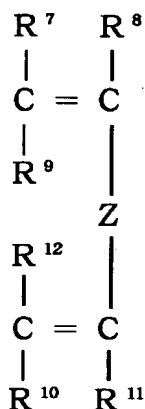
【0153】

このような中でも、架橋構造を形成し得るモノマーが下記一般式(7)で表されるモノマーであるのが望ましい。

【0154】

【化 21】

一般式 (7)



【0155】

式中の、 R^7 から R^{12} はそれぞれ H 又はアルキル基であり、H 又は CH_3 が好ましい。Z は架橋結合を形成する基であり、特に限定は無く一般式 (7) のように両端が結合し得るものであれば特に限定は無いが、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CONR-$ 、 $-OCONH-$ 、 $-OH$ 、 $-CN$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH-$ 、 $-NHR-$ 、 $-NR_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SH$ (R はアルキル基) から成る群から選ばれる少なくとも一種以上の結合もしくは官能基を有するものが好ましい。このような具体例としては、アクリル酸ビニル、エチレングリコールジメタクリレート、ヘキサエチレングリコールジアクリレート、トリデカエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ペンタデカンジオールジアクリレート、1, 10-デカンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジアリルエーテル、ジアリルサルファイド、グリセリンジメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピルメタクリレート、2-メタクロイロキシエチルアシッドホスフェート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジア

クリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物ジアクリレート等が挙げられる。

【0156】

(溶媒)

本発明の製造方法の工程1)又は1a)で使用する溶媒としては、重合反応を阻害しない溶媒であれば上記各モノマーが完全に溶解しなくても使用することができるが、上記各モノマーを溶解し得る溶媒が好ましく、個々のモノマーのみを溶解する溶媒の混合溶液も望ましく、更に各モノマーを溶解しかつ重合で生成する高分子マトリックスと親和性が高いものが均一な高分子マトリックスを形成することができるためより望ましい。また、後の工程でこの溶媒を除去するような場合は揮発性の高い溶媒を選択するのが望ましい。具体例としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、エチレングリコール、グリセリン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,2-メトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、プロピオニトリル、スリシノニトリル、ベンゾニトリル、エチレンジアミン、トリエチレンアミン、アニリン、ピリジン、ピペリジン、モルホリン、塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、1-ブロモ-2-クロロエタン、ニトロメタン、ニトロベンゼン、o-ニトロトルエン、プロピレンカーボネイト、エチレンカーボネート、ジエトキシエタン、1,2-ジメトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、ジオキソラン、スルホラン、ジメチルサルファイド、ジメチルサルオキシド、ジメトキシエタン、ギ酸メチル、3-メチル-2-オキダゾリジノン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-プロピルシドノン、二酸化イオウ、塩化ホスホリル、塩化チオニル、塩化スルフリル、水等が挙げられる。なお、これらの溶媒は単独溶液でも2種以上の混合溶液でも使用することが可能である。

【0157】

また、上記各モノマーが完全に溶解しない溶媒を使用する場合は、界面活性剤等の分散剤をこの溶媒中に添加しておく方法も可能である。この際の分散剤の添加量は溶媒に対して4重量%以下、好ましくは3重量%以下にしておくのが望ましい。分散剤を4重量%より多く添加すると、イオン伝導経路の形成時の配向性が低下しやすくなり、また洗浄しても残存する分散剤の量が多くなるので分散剤がイオン伝導を阻害しやすくなり、イオン伝導性の低下が起こりやすくなる。

【0158】

(重合開始剤)

本発明の製造方法で使用する重合開始剤としては、重縮合、付加重合、開環重合等の重合方式やラジカル重合、カチオン重合やアニオン重合等の反応機構によって適当な重合開始剤を選択して使用すれば良い。重合開始剤の具体例としては、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、過酸化ベンゾイルなどの過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、ケトン化合物やメタロセン化合物の光吸収分解化合物等、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 HClO_4 、 $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ などの酸、 BF_3 、 AlCl_3 、 TiCl_4 、 SnCl_4 などのFriedel-Crafts触媒、 I_2 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ 、水、アルカリ金属化合物、マグネシウム化合物等が挙げられる。上記重合開始剤のモノマーに対する添加量は、全モノマーに対してモノマー比で0.001~10重量%の範囲がモノマーの重合効率が高くまた重合度も大きくなり機械的強度が良好になるため好ましく、0.01~5重量%の範囲がより好ましい。

【0159】

(支持電解質及び可塑剤)

本発明の製造方法に使用する支持電解質及び可塑剤としては、上記イオン伝導構造体の項で記載したものを使用することができる。

次いで、本発明の二次電池およびその製造方法について説明する。

【0160】

本発明の二次電池は、負極と正極の間に、上述したイオン伝導構造体を、正極面と負極面とを結ぶ方向に、イオン伝導度が最も高くなるように設けた二次電池

である。また、本発明の二次電池の製造方法は、上述したイオン伝導構造体を、正極面と負極面とを結ぶ方向にイオン伝導度が最も高くなるように、イオン伝導構造体を負極と正極間に接した状態で設け、出力端子を取り出し外装材で密閉することによって作製する方法である。

【0161】

具体的な二次電池の部材及び作製方法として、以下の図4及び図5を参照して説明する。

【0162】

図4は単層式シート型電池の断面図を表している。図4において、401はイオン伝導構造体、404は負極、407は正極、408は外装材、409は電極積層体である。

【0163】

図5は単層式扁平形（コイン形）電池の断面図を表している。この二次電池は、基本的には図4と同様な構成で、負極、正極、イオン伝導構造体、電池ハウジング、出力端子を有する。

【0164】

図5において、501は負極、503は正極、504は負極端子（負極キャップ）、505は正極端子（正極缶）、502はイオン伝導構造体、506はガスケットである。

【0165】

本発明の二次電池の具体的な形状としては、例えば、扁平形、円筒形、直方体形、シート形などがある。又、電池の構造としては、例えば、単層式、多層式、スパイラル式などがある。その中でも、スパイラル式円筒形の電池は、負極と正極の間にセパレータを挟んで巻くことによって、電極面積を大きくすることができ、充放電時に大電流を流すことができるという特徴を有する。また、直方体形やシート形の電池は、複数の電池を収納して構成する機器の収納スペースを有効に利用することができる特徴を有する。

【0166】

本発明のイオン伝導構造体を用いることによって、負極及び正極間で電解液を

固形化することができるので、液漏れがなく、電池の密閉も容易なことから、電池の外装材の厚みを薄くすることができ、自由な形状の電池を容易に作製することができる。

【0167】

まず、図4を参照して電池の製造方法について説明する。

上記イオン伝導構造体を使用し、以下の方法で、

- ①まず電極積層体409を形成し、
- ②次いで、得られた電極積層体409を、外装材408で密閉して、二次電池を作製する。

【0168】

電極積層体409を形成する方法は以下の方法が挙げられる。

(a) 上記イオン伝導構造体の製造方法で厚さ方向に最もイオン伝導度が高くなるように作製したフィルム状のイオン伝導構造体の両面に負極404と正極409を対向して密着させるように、負極と正極でイオン伝導構造体を挟んで電極積層体409を形成する。

【0169】

(b) 負極404表面、もしくは正極409表面、又は負極と正極の両表面に、上記イオン伝導構造体の製造方法で、厚さ方向に最もイオン伝導度が高くなるように薄膜状のイオン伝導構造体を形成する。ついで負極と正極をイオン伝導構造体の設けた面を対向面として密着させるか、あるいは負極と正極間に更に同様のイオン伝導構造体を挟んで密着させ電極積層体409を形成する。

【0170】

(c) 負極404と正極409を、負極と正極が直接接するのを防ぐような間隙（空隙）を介して対向させ、例えば負極及び正極を不織布や細孔を有したフィルムあるいは粒子などのスペーサーを介して対向させ、続いて正極及び負極間の間隙（ギャップ）に上記イオン伝導構造体の製造方法で厚さ方向に最もイオン伝導度が高くなるようにイオン伝導構造体を形成し、電極積層体409を形成する。正極と負極間で厚さ方向に最もイオン伝導度が高くなるようにイオン伝導構造体を形成する方法としては、例えばイオン伝導構造体を形成し得るモノマー等を

含有した混合物を正極及び負極間の間隙に含浸させた後磁場や電場を印加しながら熱重合してイオン伝導構造体を形成する方法、正極表面もしくは負極表面又は負極と正極の両表面に樹脂を塗布してラッピング処理する方法等が挙げられる。

【0171】

この際、上記負極及び正極または負極と正極の両方がイオン伝導構造体を含有しているとイオン伝導構造体と電極との密着性が良好になり、界面抵抗を低減でき充放電性能も良好になるので好ましく、このイオン伝導構造体が本発明のイオン伝導構造体であるとイオン伝導性が良好になるためより好ましい。

【0172】

このイオン伝導構造体を電極に含有させる方法としては、負極及び正極にイオン伝導構造体を形成し得るポリマー、モノマー、オリゴマーを含有した溶液を含浸させた後、電極の活物質層中に重合反応もしくは架橋反応でイオン伝導構造体を形成する方法、負極活物質及び正極活物質にイオン伝導構造体を混合して集電体上に電極活物質層を形成する方法が挙げられる。

【0173】

図5に示す扁平型（コイン型）の二次電池では、正極材料層（活物質層）を含む正極503と負極材料層（活物質層）を備えた負極501が少なくともイオン伝導構造体502を介して積層されており、この積層体が正極端子としての正極缶505内に正極側から収容され、負極側が負極端子としての負極キャップ504により被覆されている。そして正極缶内の他の部分にはガスケット506が配置されている。

【0174】

以下では、図5に示した電池の組み立て方法の一例を説明する。

(1) 負極（501）と正極（503）の間にイオン伝導構造体（502）を挟持させた電極積層体を前述した（a）～（c）の方法で形成し、正極缶（505）に組み込む。

(2) 負極キャップ（504）とガスケット（506）を組み立てる。

(3) 上記（2）を、かしめることによって、電池は完成する。

【0175】

なお、上述したリチウム電池の材料調製、及び電池の組立は、水分が十分除去された乾燥空气中、又は乾燥不活性ガス中で行うのが望ましい。

【 0 1 7 6 】

次に、図 4 を参照して、電池の部材の例についてより詳細な説明を行う。

(負極)

負極 4 0 4 は集電体 4 0 2 と活物質層 4 0 3 から構成されている（尚、本発明では、“活物質”とは電池における充電及び放電の電気化学的反応（該反応の繰返し）に参与する物質を総称する）。

【 0 1 7 7 】

本発明の二次電池がリチウムイオンの酸化還元を利用したリチウム二次電池の場合、負極の活物質層に用いる材料としては、充電時にリチウムを保持するもので、リチウム金属、リチウムと電気化学的に合金化する金属、リチウムをインターカレートする炭素材料もしくは遷移金属化合物、が挙げられる。上記リチウムと電気化学的に合金化する金属としては、B i, I n, P b, S i, A g, S r, G e, Z n, S n, C d, S b, T l, H g 等が挙げられ、金属が非晶質相を有する合金であるとイオン伝導構造体との密着性が良好であるため好ましく、S n の非晶質合金がより好ましい。上記遷移金属化合物としては、遷移金属酸化物、遷移金属窒化物、遷移金属硫化物、遷移金属炭化物などが挙げられる。上記リチウム二次電池の負極活物質に使用する遷移金属化合物の遷移金属元素としては、例えば、部分的に d 殻あるいは f 殻を有する元素であるところの、S c, Y, ランタノイド, アクチノイド, T i, Z r, H f, V, N b, T a, C r, M o, W, M n, T c, R e, F e, R u, O s, C o, R h, I r, N i, P d, P t, C u, A g, A u が挙げられる。特に、第一遷移系列金属である T i, V, C r, M n, F e, C o, N i, C u が好適に用いられる。

【 0 1 7 8 】

本発明の二次電池が、電解液に水溶液を用いる、ニッケル-水素化物電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-亜鉛電池、鉛電池の場合、負極の活物質層に用いる材料としては、それぞれ、水素吸蔵合金、カドミウム、亜鉛、鉛、が用いられる。

【0179】

上記負極活物質が、粉末状であれば結着剤を混合し、場合によっては導電補助材も添加して集電体上に塗布やプレス等で負極活物質層403を形成し、箔や板状であれば集電体上にプレス等で貼り付けて負極を作成する。また、メッキや蒸着法で集電体上に上記材料の薄膜を形成する方法を用いることもできる。上記蒸着方法としては、CVD (Chemical Vapor Deposition)、電子ビーム蒸着、スパッタリング、などの方法が挙げられる。いずれのリチウム二次電池用の負極も減圧下で十分に乾燥することが必要である。

【0180】

本発明における負極の集電体は、充放電時の電極反応で消費する電流を効率よく供給するあるいは発生する電流を集電する役目を担っている。したがって、負極の集電体を形成する材料としては、電導度が高く、かつ、電池反応に不活性な材質が望ましい。好ましい材質としては、ニッケル、チタニウム、銅、アルミニウム、ステンレススチール、白金、パラジウム、金、亜鉛、各種合金、及び上記材料の二種以上の複合金属が挙げられる。集電体の形状としては、例えば、板状、箔状、メッシュ状、スポンジ状、繊維状、パンチングメタル、エキスパンドメタルなどの形状が採用できる。

【0181】

(正極)

正極407は集電体406と活物質層405から構成されている。

本発明の二次電池がリチウムイオンの酸化還元を利用したリチウム二次電池の場合、正極の活物質層に用いる材料としては、放電時にリチウムを保持するもので、リチウムをインターカレートする遷移金属酸化物、遷移金属窒化物、遷移金属硫化合物、などの遷移金属化合物が挙げられる。上記リチウム二次電池の正極活物質に使用する遷移金属化合物の遷移金属元素としては、例えば、部分的にd殻あるいはf殻を有する元素であるところの、Sc, Y, ランタノイド, アクチノイド, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Auが挙げられる。特に、第一遷移系列金属であるTi, V, Cr, Mn, Fe, C

o, Ni, Cuが好適に用いられる。電池組み立て時にリチウムを含有していない負極活物質を使用する場合は、正極活物質としてリチウムをあらかじめ含有したリチウム遷移金属酸化物等の化合物を使用するのが好ましい。

【0182】

本発明の二次電池が電解液に水溶液を用いる、ニッケル-水素化物電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-亜鉛電池においてはいずれも水酸化ニッケルが用いられ、鉛電池には酸化鉛が用いられる。

【0183】

本発明における正極は、集電体、正極活物質、導電補助材、結着剤、などから構成される。この正極は、正極活物質、導電補助材、及び結着剤などを混合したものを、集電体の表面上に成形して作製される。

【0184】

正極に使用する導電補助剤としては、黒鉛、ケッチェンブラックやアセチレンブラックなどのカーボンブラック、ニッケルなどの金属微粉末などが挙げられる。正極に使用する結着剤としては、例えば、電解液が非水溶媒系の場合には、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン、又はポリフッ化ビニリデンやテトラフルオロエチレンポリマーのようなフッ素樹脂、電解液が水溶液系の場合には、ポリビニルアルコール、セルロース、又はポリアミドが挙げられる。

【0185】

正極の集電体は、充放電時の電極反応で消費する電流を効率よく供給するあるいは発生する電流を集電する役目を担っている。したがって、正極の集電体を形成する材料としては、電導度が高く、かつ、電池反応に不活性な材質が望ましい。好ましい材質としては、ニッケル、チタニウム、アルミニウム、ステンレスチール、白金、パラジウム、金、亜鉛、各種合金、及び上記材料の二種以上の複合金属が挙げられる。集電体の形状としては、例えば、板状、箔状、メッシュ状、スポンジ状、繊維状、パンチングメタル、エキスパンドメタルなどの形状が採用できる。

【0186】

(支持電解質及び可塑剤)

本発明の二次電池をリチウムイオンの酸化還元反応を利用したリチウム二次電池に適用する場合、イオン伝導構造体で保持する支持電解質と可塑剤は以下に示すものが、好適に用いられる。

【0187】

支持電解質としては、例えば、 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 などの酸、リチウムイオン (Li^+) とルイス酸イオン (BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 BPh_4^- (Ph: フェニル基)) とから成る塩、およびこれらの混合塩が挙げられる。また、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオンなどの陽イオンとルイス酸イオンからなる塩も使用できる。上記塩は、減圧下で加熱したりして、十分な脱水と脱酸素を行っておくことが望ましい。

【0188】

可塑剤は、本発明のイオン伝導構造体を構成する高分子マトリックスを軟化させる物質を示し、この場合は有機溶媒が好適に使用できる。例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル、プロピレンカーボネイト、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、ジクロロエタン、ジエトキシエタン、1, 2-ジメトキシエタン、クロロベンゼン、γ-ブチロラクトン、ジオキソラン、スルホラン、ニトロメタン、ジメチルサルファイド、ジメチルサルオキシド、ジメトキシエタン、ギ酸メチル、3-メチル-2-オキダゾリジノン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-プロピルシドノン、二酸化イオウ、塩化ホスホリル、塩化チオニル、塩化スルフリル、又は、これらの混合液が挙げられる。

【0189】

上記有機溶媒は、例えば、活性アルミナ、モレキュラーシーブ、五酸化リン、塩化カルシウムなどで脱水するか、溶媒によっては、不活性ガス中でアルカリ金属共存下で蒸留して不純物除去と脱水をも行うのがよい。

【0190】

本発明の二次電池が、リチウム二次電池以外の二次電池に適用され、前記イオン伝導構造体に保持される可塑剤が水である場合の支持電解質としては、以下の

ものが好適に用いられる。ニッケル－水素化物電池、ニッケル－カドミウム電池、ニッケル－亜鉛電池、空気－亜鉛電池の場合には、いずれも水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、などのアルカリが用いられる。鉛電池の場合には、硫酸などの酸が用いられる。

【0191】

(絶縁パッキング)

絶縁パッキングの材料としては、例えば、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスルホン樹脂、各種ゴムが使用できる。電池の封口方法としては、図5のガスケット(506)のような絶縁パッキングを用いた「かしめ」以外にも、ガラス封管、接着剤、溶接、半田付けなどの方法が用いられる。

【0192】

(外装材・電池ハウジング)

二次電池において各部材を収容する電池ハウジングは、図5に示す例では、電池の正極缶505及び負極キャップ504から構成される。図5に示す例では正極缶505及び負極キャップ504が、電池ハウジング(ケース)と出入口端子を兼ねているため、ステンレススチールが好ましく用いられる。

【0193】

また図4に示す例のように、電池の外装材408がハウジングを兼用しない場合には、板状及びフィルム状のプラスチック材、金属箔もしくは蒸着金属膜をプラスチックフィルムでラミネートしたラミネートフィルムなどのプラスチックと金属の複合材、などが好適に用いられる。本発明の二次電池がリチウム二次電池である場合には、外装材としては、水蒸気やガスを透過しない材料を用いることがより好ましく、水蒸気の侵入経路をふさぐ密閉化できることが肝要である。

【0194】

【実施例】

以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明する。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、文中、部、及び%とあるのは重量基準である。

【0195】

実施例1

(イオン伝導構造体の合成)

親水性官能基を有するモノマーとしてシアノエチルアクリレート 6 0 部、疎水基からなる側鎖を有するモノマーとして直鎖状の炭素数が 1 2 であるアルキル基を有する n -ドデシルメタクリレート 4 0 部、架橋剤であるモノマーのポリエチレングリコールジメタクリレート (エチレンオキサイド数 = 1 3) 2 部及び溶媒のエタノール 1 0 0 部を混合し、4 0℃に加熱して均一に溶解するように良く攪拌した。この混合液にラジカル重合開始剤である 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 0. 0 4 部を添加した。そして、この混合液をフッ素樹脂層を片面に形成した石英ガラス板 2 枚とテフロン製のスペーサー (厚さ 5 0 μ m) で形成したセル (図 3 の重合容器 3 0 1) 内に挿入した。この際フッ素樹脂層を形成した面がセルの内側になるようにした。なお、フッ素樹脂層を形成した石英ガラス表面 (樹脂層形成面) の水の接触角を測定したところ 1 1 7 度であった。次いで上記のセルを 4 0℃に加熱して 1 0 mW / cm^2 の紫外線を 1 時間照射して重合反応を行った後、セル内から重合生成物を取り出し凍結乾燥機にて溶媒を除去して、高分子マトリックスを得た。

【0 1 9 6】

その後、プロピレンカーボネート 6 1 部とエチレンカーボネート 6 1 部及び支持電解質であるテトラフルオロホウ酸リチウム 1 3 部の比率で混合して得られた電解液を可塑剤として使用し、電解液中に上記高分子マトリックスを浸漬して、電解液で飽和状態になるまで (電解液吸液後の重量が一定になるまで) 膨潤させ、目的のフィルム状のイオン伝導構造体を得た。なおこの際のイオン伝導構造体の可塑剤含有量は、電解液の含有重量 / 高分子マトリックスの重量 = 3. 1 であった。

【0 1 9 7】

得られたイオン伝導構造体のガラス転移温度を熱機械測定装置で測定したところ、- 3 0℃であった。更に、得られた高分子マトリックスを赤外吸収スペクトル装置、核磁気共鳴スペクトル装置及びマススペクトル装置で分析したところ、モノマー類が調製時の比率で重合して形成された架橋構造になっていると予想される結果となった。確認のために、得られたイオン伝導構造体を 3 0 0℃まで徐

々に加熱したところ、酸化しただけで溶融現象は見られず、高分子マトリックスが化学的に結合された架橋構造を形成していることを確認した。更に、得られたイオン伝導構造体の引っ張りでの機械強度を測定したところヤング率で 8×10^5 パスカル (Pa) であった。

【0198】

また、得られたイオン伝導構造体を偏光顕微鏡を用いてクロスニコル偏光下でフィルム面の観察を行ったところ、暗視野から明視野への変化がフィルム面全面でほぼ均一に観察され（最も明視野の多い時に暗視野が若干見られた）、フィルム面に対して平行方向に高分子骨格が並んだ構造が観察された。また、このイオン伝導構造体を粘弾性測定装置 (DMS) にて高分子鎖の側鎖部の緩和温度を測定し、X線小角散乱測定装置でフィルム面に対して平行方向 (X軸, Y軸方向) や厚さ方向 (Z軸) を含むあらゆる方向から、側鎖部の緩和温度以下である室温で、それぞれ測定を行った。なおこの測定の際は、測定方向に対して試料形状が一定なるように調整して測定を行った。

【0199】

その結果、フィルム面に対して厚さ方向 (Z軸方向) で測定したとき、図6のピークが出現し、他の方向から測定した際、この位置のピーク強度はZ軸方向の時のピーク強度よりかなり小さかった。この際、Z軸方向のピーク強度は、最もピーク強度の弱い方向に対して、ピーク強度比で5倍であった。また、フィルム面のX軸に沿った方向 (X軸方向) で図6のピーク位置とは異なる位置でピークが出現し、この位置のピークはフィルム面に沿った方向 (XY面方向) 以外では出現しなかった。この際、ピーク強度はX軸方向が最も強く、他のXY面方向 (X軸方向を除く) の最もピーク強度の弱い方向に対してピーク強度比で7倍であった。次いで、測定試料を側鎖部の緩和温度以上に加熱してフィルム面に対して厚さ方向 (Z軸) から同様に測定したところ、図6のピークが温度上昇とともにピーク強度が減少するという変化が観察された。この様な変化はフィルム面に対して垂直方向以外ではほとんど見られなかった。以上の結果から、得られたイオン伝導構造体は高分子鎖の主鎖部がフィルム面に平行に側鎖部が厚さ方向に配向していると考えられる結果となった。これらの結果は下記表1に表した。

【 0 2 0 0 】

さらに、このイオン伝導構造体をもう2枚のステンレス板で挟み、図7のように結線し、両電極702間のイオン伝導構造体701の抵抗値を、ミリオームメータから成るインピーダンス測定装置703を用い、入力電圧が0.1Vで1キロヘルツのサイン波の測定信号でインピーダンス測定をし、抵抗値 r を求め、イオン伝導構造体の厚み d と面積 A を測定し、式（イオン伝導度 σ ） $= d / (A \times r)$ からイオン伝導構造体の厚さ方向のイオン伝導度を算出した。

【 0 2 0 1 】

また、イオン伝導構造体を、アルミニウムで1cm間隔のギャップ電極をパターンニングしたガラス基板上に密着させ、両電極のイオン伝導構造体の抵抗値を、上記測定と同様にミリオームメータから成るインピーダンス測定装置を用い、同様に1キロヘルツの測定信号でインピーダンス測定をし、抵抗値 r を求め、イオン伝導構造体の厚み d を測定し、式（イオン伝導度 σ ） $= \text{ギャップ電極の電極間の幅 } w / (\text{ギャップ電極の長さ } L \times d \times r)$ からイオン伝導構造体の面方向のイオン伝導度を算出した。このイオン伝導構造体のイオン伝導度は、厚さ方向が面方向の8倍の値であり、異方イオン伝導性を持つ結果となった。さらに低温時のイオン伝導性についても測定したところ、比較例に比べて良好であった。この結果は下記表1に表した。

【 0 2 0 2 】

実施例2

（イオン伝導構造体の合成）

実施例2は、実施例1の支持電解質を重合後含有させる方法に替わり、支持電解質をあらかじめ添加して重合する方法でイオン伝導構造体の合成を行った。

【 0 2 0 3 】

支持電解質のテトラフルオロホウ酸リチウム30.4部を溶媒のジメチルホルムアミド286部に溶かした電解液と、実施例1と同様に、親水性官能基を有するモノマーとしてシアノエチルアクリレート60部、疎水基からなる側鎖を有するモノマーとして直鎖状の炭素数が12であるアルキル基を有する n -ドデシルメタクリレート40部、架橋剤であるモノマーのポリエチレングリコールジメタ

クリレート（エチレンオキサイド数＝13）2部を混合し、40℃に加温して均一に溶解するように良く攪拌した。この混合液にラジカル重合開始剤である1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン0.04部を添加した。その後は、実施例1と同様にして、重合反応を行い、セル内から重合生成物を取り出し、目的のフィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【0204】

得られたイオン伝導構造体のガラス転移温度を熱機械測定装置で測定したところ、-35℃であった。更に、イオン伝導構造体をアセトニトリルで良く洗浄して支持電解質を除去し、その後真空乾燥にて溶媒を除去して高分子マトリックスを得た。得られた高分子マトリックスを赤外吸収スペクトル装置、核磁気共鳴スペクトル装置及びマススペクトル装置で分析したところ、モノマー類が調製時の比率で重合して形成された架橋構造になっていると予想される結果となった。確認のために、得られたイオン伝導構造体を300℃まで徐々に加熱したところ、酸化しただけで熔融現象は見られず、高分子マトリックスが化学的に結合された架橋構造を形成していることを確認した。更に、得られたイオン伝導構造体の引っ張りでの機械強度を測定したところヤング率で 7×10^5 パスカル（Pa）であった。

【0205】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例1と同様にして、偏光顕微鏡、粘弾性測定装置（DMS）とX線小角散乱測定装置で配向性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導構造体は高分子鎖の主鎖部がフィルム面に平行に側鎖部が厚さ方向に配向していると考えられる結果となった。さらに、実施例1と同様にして、このイオン伝導構造体のイオン伝導度を測定したところ、異方イオン伝導性を持つ結果となった。さらに低温時のイオン伝導性についても測定したところ、比較例に比べて良好であった。これらの結果は下記表1に表した。

【0206】

実施例3

（イオン伝導構造体の合成）

実施例3では、実施例1で使用した親水性官能基を有するモノマーであるシア

ノエチルアクリレートに替わり 2-ヒドロキシエチルアクリレートを使用した以外は実施例 1 と同様にしてイオン伝導構造体の合成を行った。

【0207】

親水性官能基を有するモノマーとしてとして 2-ヒドロキシエチルアクリレート 60 部、後は実施例 1 と同様に、疎水基からなる側鎖を有するモノマーとして直鎖状の炭素数が 12 であるアルキル基を有する n-ドデシルメタクリレート 40 部、架橋剤であるモノマーのポリエチレングリコールジメタクリレート（エチレンオキサイド数 = 13）2 部及び溶媒のエタノール 100 部を混合し、40℃ に加温して均一に溶解するように良く攪拌した。その後は、実施例 1 と同様にして、目的のフィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【0208】

得られたイオン伝導構造体のガラス転移温度を熱機械測定装置で測定したところ、-30℃であった。更に、得られた高分子マトリックスを赤外吸収スペクトル装置、核磁気共鳴スペクトル装置及びマススペクトル装置で分析したところ、モノマー類が調製時の比率で重合して形成された架橋構造になっていると予想される結果となった。確認のために、得られたイオン伝導構造体を 300℃まで徐々に加熱したところ、酸化しただけで溶融現象は見られず、高分子マトリックスが化学的に結合された架橋構造を形成していることを確認した。更に、得られたイオン伝導構造体の引っ張りでの機械強度を測定したところヤング率で 8×10^5 パスカル (Pa) であった。

【0209】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例 1 と同様にして、偏光顕微鏡、粘弾性測定装置 (DMS) と X 線小角散乱測定装置で配向性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導構造体は高分子鎖の主鎖部がフィルム面に平行に側鎖部が厚さ方向に配向していると考えられる結果となった。さらに、実施例 1 と同様にして、このイオン伝導構造体のイオン伝導度を測定したところ、異方イオン伝導性を持つ結果となった。さらに低温時のイオン伝導性についても測定したところ、比較例に比べて良好であった。これらの結果は下記表 1 に表した。

【0210】

実施例 4 ～ 7

(イオン伝導構造体の合成)

実施例 4 ～ 7 では、実施例 3 で使用した疎水基からなる側鎖を有するモノマーである直鎖状の炭素数 12 のアルキル基を有する n - ドデシルメタクリレートに替わり、アルキル基の炭素数が異なるモノマーを使用した以外は実施例 3 と同様にしてイオン伝導構造体の合成を行った。

【0 2 1 1】

疎水基からなる側鎖を有するモノマーとして、実施例 4 では炭素数が 6 である n - ヘキシルアクリレートを、実施例 5 では炭素数が 10 である n - デシルメタクリレートを、実施例 6 では炭素数が 18 である n - オクタデシルアクリレートを、実施例 7 では炭素数が 24 である n - テトラコサニルアクリレートをそれぞれ 40 部使用し、後は実施例 3 と同様に、親水性官能基を有するモノマーとしてとして 2 - ヒドロキシエチルアクリレート 60 部、架橋剤であるモノマーのポリエチレングリコールジメタクリレート（エチレンオキサイド数 = 13）2 部及び溶媒のエタノール 100 部を混合し、40℃に加温して均一に溶解するように良く攪拌した。その後は、実施例 3 と同様にして、目的のフィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【0 2 1 2】

得られたイオン伝導構造体のガラス転移温度を熱機械測定装置で測定したところ、それぞれ実施例 4 は -45℃、実施例 5 は -38℃、実施例 6 は -10℃、実施例 7 は -1℃であった。更に、得られた高分子マトリックスを赤外吸収スペクトル装置、核磁気共鳴スペクトル装置及びマススペクトル装置で分析したところ、モノマー類が調製時の比率で重合して形成された架橋構造になっていると予想される結果となった。確認のために、得られたイオン伝導構造体を 300℃まで徐々に加熱したところ、酸化しただけで溶融現象は見られず、高分子マトリックスが化学的に結合された架橋構造を形成していることを確認した。更に、得られたイオン伝導構造体の引っ張りでの機械強度を測定したところヤング率で、それぞれ実施例 4 は 4×10^5 パスカル (Pa)、実施例 5 は 7×10^5 パスカル (Pa)、実施例 6 は 9×10^5 パスカル (Pa)、実施例 7 は 1×10^6 パスカル

(Pa)であった。

【0213】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例1と同様にして、偏光顕微鏡、粘弾性測定装置(DMS)とX線小角散乱測定装置で配向性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導構造体は高分子鎖の主鎖部がフィルム面に平行に側鎖部が厚さ方向に配向していると考えられる結果となった。さらに、実施例1と同様にして、このイオン伝導構造体のイオン伝導度を測定したところ、異方イオン伝導性を持つ結果となった。さらに低温時のイオン伝導性についても測定したところ、比較例に比べて良好であった。これらの結果は下記表1に表した。

【0214】

また、実施例3と比較例3とともに疎水基の炭素数と配向性について比較したところ、図8に示したように、炭素数が6以上であると比較例3の炭素数1の場合に比べて配向性を有するようになり、炭素数10以上では配向性が向上することが解った。

【0215】

図8は、本発明のイオン伝導構造体を構成する疎水性セグメントの疎水基の炭素数とイオン伝導構造体の配向性との相関を表した図である。同図8中、イオン伝導構造体の疎水性側鎖の配向度は、X線小角散乱測定装置で測定した疎水性側鎖部に相当するピークの強度比を以下のように表したものである。

配向度＝最もピーク強度の強い方向のピーク強度／最もピーク強度の弱い方向のピーク強度

【0216】

実施例8

(イオン伝導構造体の合成)

実施例8は、実施例2の架橋剤のポリエチレングリコールジメタクリレートに替わり、メタクリルクロライドを使用して重合後に架橋構造を形成させる方法でイオン伝導構造体の合成を行った。

【0217】

架橋構造を形成し得るモノマーであるメタクリルクロライド2部と、実施例2

と同様に、親水性官能基を有するモノマーとしてシアノエチルアクリレート 6 0 部、疎水基からなる側鎖を有するモノマーとして直鎖状の炭素数が 1 2 であるアルキル基を有する n -ドデシルメタクリレート 4 0 部と、支持電解質のテトラフルオロホウ酸リチウム 3 0 . 4 部を溶媒のジメチルホルムアミド 2 8 6 部に溶かした電解液を混合し、4 0 °C に加温して均一に溶解するように良く攪拌した。この混合液にラジカル重合開始剤である 2 , 2 -ジメトキシー-1 , 2 -ジフェニルエタン-1 -オン 0 . 0 4 部を添加した。その後は、実施例 2 と同様にして、重合反応を行った。重合後、セルのスペーサー部に微孔を設けて、エチレングリコール 2 部をジメチルホルムアミド 5 0 0 部に溶かした溶液内にセルごと 2 日間浸漬して架橋反応を行った。架橋反応後、セルから重合生成物を取り出し、目的のフィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【 0 2 1 8 】

得られたイオン伝導構造体のガラス転移温度を熱機械測定装置で測定したところ、- 3 0 °C であった。更に、イオン伝導構造体をアセトニトリルで良く洗浄して支持電解質を除去し、その後真空乾燥にて溶媒を除去して高分子マトリックスを得た。得られた高分子マトリックスを赤外吸収スペクトル装置、核磁気共鳴スペクトル装置及びマススペクトル装置で分析したところ、モノマー類が調製時の比率で重合して形成された架橋構造になっていると予想される結果となった。確認のために、得られたイオン伝導構造体を 3 0 0 °C まで徐々に加熱したところ、酸化しただけで溶融現象は見られず、高分子マトリックスが化学的に結合された架橋構造を形成していることを確認した。更に、得られたイオン伝導構造体の引っ張りでの機械強度を測定したところヤング率で 6×10^5 パスカ (Pa) であった。

【 0 2 1 9 】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例 1 と同様にして、偏光顕微鏡、粘弾性測定装置 (DMS) と X 線小角散乱測定装置で配向性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導構造体は高分子鎖の主鎖部がフィルム面に平行に側鎖部が厚さ方向に配向していると考えられる結果となった。さらに、実施例 1 と同様にして、このイオン伝導構造体のイオン伝導度を測定したところ、異方イオン伝

導性を持つ結果となった。さらに低温時のイオン伝導性についても測定したところ、比較例に比べて良好であった。これらの結果は下記表 1 に表した。

【 0 2 2 0 】

実施例 9

(イオン伝導構造体の合成)

実施例 9 では、実施例 1 で使用した親水性官能基を有するモノマーであるシアノエチルアクリレートと疎水基からなる側鎖を有するモノマーである n -ドデシルメタクリレートに替わり、それぞれアクリロニトリルと n -オクタデシルアクリレートを使用した以外は実施例 1 と同様にしてイオン伝導構造体の合成を行った。

【 0 2 2 1 】

親水性官能基を有するモノマーとしてアクリロニトリル 6 0 部、疎水基からなる側鎖を有するモノマーとして直鎖状の炭素数が 1 8 であるアルキル基を有する n -オクタデシルアクリレート 4 0 部を、後は実施例 1 と同様に、架橋剤であるモノマーのポリエチレングリコールジメタクリレート (エチレンオキシド数 = 1 3) 2 部及び溶媒のエタノール 1 0 0 部を混合し、4 0℃に加熱して均一に溶解するように良く攪拌した。そして、この混合液をフッ素樹脂層を片面に形成した石英ガラス板 2 枚とテフロン製のスペーサー (厚さ 5 0 μ m) で形成したセル (図 3 の重合容器 3 0 1) 内に挿入した。この際フッ素樹脂層を形成した面がセルの内側になるようにした。なお、フッ素樹脂層を形成した石英ガラス表面 (樹脂層形成面) の水の接触角を測定したところ 1 1 7 度であった。その後は、実施例 1 と同様にして、目的のフィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【 0 2 2 2 】

得られたイオン伝導構造体のガラス転移温度を熱機械測定装置で測定したところ、1 0℃であった。更に、得られた高分子マトリックスを赤外吸収スペクトル装置、核磁気共鳴スペクトル装置及びマススペクトル装置で分析したところ、モノマー類が調製時の比率で重合して形成された架橋構造になっていると予想される結果となった。確認のために、得られたイオン伝導構造体を 3 0 0℃まで徐々に加熱したところ、酸化しただけで溶融現象は見られず、高分子マトリックスが

化学的に結合された架橋構造を形成していることを確認した。更に、得られたイオン伝導構造体の引っ張りでの機械強度を測定したところヤング率で 5×10^5 パスカル (Pa) であった。

【0223】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例 1 と同様にして、偏光顕微鏡、粘弾性測定装置 (DMS) と X 線小角散乱測定装置で配向性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導構造体は高分子鎖の主鎖部がフィルム面に平行に側鎖部が厚さ方向に配向していると考えられる結果となった。さらに、実施例 1 と同様にして、このイオン伝導構造体のイオン伝導度を測定したところ、異方イオン伝導性を持つ結果となった。さらに低温時のイオン伝導性についても測定したところ、比較例に比べて良好であった。これらの結果は下記表 1 に表した。

【0224】

実施例 10 ~ 11

(イオン伝導構造体の合成)

実施例 10 ~ 11 では、実施例 9 で使用したフッ素樹脂層を形成した石英ガラスのセルに替わり、表面性状の異なるセルを使用してイオン伝導構造体の合成を行った。

【0225】

実施例 9 で作製した混合液を、実施例 10 ではポリエチレン樹脂層を片面に形成した石英ガラス板 2 枚とテフロン製のスペーサー (厚さ $50 \mu\text{m}$) で形成したセル (図 3 の重合容器 301。この際ポリエチレン樹脂層を形成した面がセルの内側になるようにした。) 内に、実施例 11 では表面に何もしていないそのままの石英ガラス板 2 枚とテフロン製のスペーサー (厚さ $50 \mu\text{m}$) で形成したセル内に挿入した。なお、ポリエチレン樹脂層を形成した石英ガラス表面 (樹脂層形成面) とそのままの石英ガラス板の水の接触角を測定したところ、それぞれ 65° と 17° であった。その後は、実施例 9 と同様にして、目的のフィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【0226】

得られたイオン伝導構造体のガラス転移温度を熱機械測定装置で測定したとこ

ろ、実施例 10、11とも10℃であった。更に、得られた高分子マトリックスを赤外吸収スペクトル装置、核磁気共鳴スペクトル装置及びマススペクトル装置で分析したところ、モノマー類が調製時の比率で重合して形成された架橋構造になっていると予想される結果となった。確認のために、得られたイオン伝導構造体を300℃まで徐々に加熱したところ、酸化しただけで溶融現象は見られず、高分子マトリックスが化学的に結合された架橋構造を形成していることを確認した。更に、得られたイオン伝導構造体の引っ張りでの機械強度を測定したところヤング率で、それぞれ実施例10は 4×10^5 パスカル(Pa)、実施例11は 3×10^5 パスカル(Pa)であった。

【0227】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例1と同様にして、偏光顕微鏡、粘弾性測定装置(DMS)とX線小角散乱測定装置で配向性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導構造体は高分子鎖の主鎖部がフィルム面に平行に側鎖部が厚さ方向に配向していると考えられる結果となった。さらに、実施例1と同様にして、このイオン伝導構造体のイオン伝導度を測定したところ、異方イオン伝導性を持つ結果となった。さらに低温時のイオン伝導性についても測定したところ、比較例に比べて良好であった。これらの結果は下記表1に表した。

【0228】

実施例12

(イオン伝導構造体の合成)

実施例12では、実施例9で使用したフッ素樹脂層を形成した石英ガラスのセルにさらに配向処理を行いイオン伝導構造体の合成を行った。

【0229】

ポリエステル繊維で一方向にこすってラビング処理したフッ素樹脂層を片面に形成した石英ガラス板2枚とテフロン製のスペーサー(厚さ50 μ m)で形成したセル(図3の重合容器301。この際フッ素樹脂層を形成した面がセルの内側になるようにした。)内に挿入した。なお、この基板の水の接触角は実施例9と同じであった。その後は、実施例9と同様にして、目的のフィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【 0 2 3 0 】

得られたイオン伝導構造体のガラス転移温度を熱機械測定装置で測定したところ、 10°C であった。更に、得られた高分子マトリックスを赤外吸収スペクトル装置、核磁気共鳴スペクトル装置及びマススペクトル装置で分析したところ、モノマー類が調製時の比率で重合して形成された架橋構造になっていると予想される結果となった。確認のために、得られたイオン伝導構造体を 300°C まで徐々に加熱したところ、酸化しただけで溶融現象は見られず、高分子マトリックスが化学的に結合された架橋構造を形成していることを確認した。更に、得られたイオン伝導構造体の引っ張りでの機械強度を測定したところヤング率で 5×10^5 パスカル (Pa) であった。

【 0 2 3 1 】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例 1 と同様にして、偏光顕微鏡、粘弾性測定装置 (DMS) と X 線小角散乱測定装置で配向性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導構造体は高分子鎖の主鎖部がフィルム面に平行に側鎖部が厚さ方向に配向していると考えられる結果となり、実施例 9 に比べて配向性が向上した。さらに、実施例 1 と同様にして、このイオン伝導構造体のイオン伝導度を測定したところ、異方イオン伝導性を持つ結果となった。さらに低温時のイオン伝導性についても測定したところ、比較例に比べて良好であった。これらの結果は下記表 1 に表した。

【 0 2 3 2 】

実施例 1 3

(イオン伝導構造体の合成)

実施例 1 3 では、実施例 9 で合成した高分子マトリックスを延伸してイオン伝導構造体を作製した。

【 0 2 3 3 】

実施例 9 で作製した支持電解質を含有させる前の高分子マトリックスを、この高分子マトリックスのフィルム面方向で最も配向性の強い方向と同じ方向に延伸 (延伸率 150%) を行った。その後、実施例 9 と同様に、プロピレンカーボネート 6 1 部とエチレンカーボネート 6 1 部及び支持電解質であるテトラフルオロ

ハウ酸リチウム 13 部の比率で混合して得られた電解液を可塑剤として使用し、電解液中に上記高分子マトリックスを浸漬して目的のフィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【0234】

得られたイオン伝導構造体のガラス転移温度を熱機械測定装置で測定したところ、10℃であった。更に、得られた高分子マトリックスを赤外吸収スペクトル装置、核磁気共鳴スペクトル装置及びマスマスペクトル装置で分析したところ、モノマー類が調製時の比率で重合して形成された架橋構造になっていると予想される結果となった。確認のために、得られたイオン伝導構造体を300℃まで徐々に加熱したところ、酸化しただけで溶融現象は見られず、高分子マトリックスが化学的に結合された架橋構造を形成していることを確認した。更に、得られたイオン伝導構造体の引っ張りでの機械強度を測定したところヤング率で 7×10^5 パスカル (Pa) であった。

【0235】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例1と同様にして、偏光顕微鏡、粘弾性測定装置 (DMS) とX線小角散乱測定装置で配向性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導構造体は高分子鎖の主鎖部がフィルム面に平行に側鎖部が厚さ方向に配向していると考えられる結果となり、実施例9に比べて配向性が向上した。さらに、実施例1と同様にして、このイオン伝導構造体のイオン伝導度を測定したところ、異方イオン伝導性を持つ結果となった。さらに低温時のイオン伝導性についても測定したところ、比較例に比べて良好であった。これらの結果は下記表1に表した。

【0236】

実施例14～17

(イオン伝導構造体の合成)

実施例14～17では、実施例1で使用した親水性官能基を有するモノマーであるシアノエチルアクリレートに替わり4-ヒドロキシブチルアクリレートを使用し、さらに合成時に使用する溶媒や可塑剤及び支持電解質の添加方法を変えて合成した以外は実施例1と同様にしてイオン伝導構造体の合成を行った。

【0237】

疎水基からなる側鎖を有するモノマーとして炭素数が12であるアルキル基を有するn-トデシルメタクリレート40部、親水性官能基を有するモノマーとして4-ヒドロキシブチルアクリレート60部、架橋剤であるモノマーのポリエチレングリコールジメタクリレート（エチレンオキシド数=13）2部と、実施例14では溶媒のエタノール100部を、実施例15と16では支持電解質であるテトラフルオロホウ酸リチウム11部と溶媒のエタノール100部を、実施例17では溶媒のエタノール50部、エチレンカーボネート25部とプロピレンカーボネート25部を混合し、40℃に加温して均一に溶解するように良く攪拌した。その後は、実施例1と同様にして、重合を行い、3時間凍結乾燥して高分子マトリックスを得た。その後、実施例14、16及び17はプロピレンカーボネート61部とエチレンカーボネート61部及び支持電解質であるテトラフルオロホウ酸リチウム13部の比率で混合して得られた電解液を可塑剤として使用し、実施例15はプロピレンカーボネート61部とエチレンカーボネート61部を混合した混合溶液を可塑剤として使用し、それぞれ電解液および混合溶液中に上記高分子マトリックスを浸漬して目的のフィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【0238】

得られたイオン伝導構造体のガラス転移温度を熱機械測定装置で測定したところ、それぞれ実施例14は-40℃、実施例15は-38℃、実施例16は-42℃、実施例17は-45℃であった。更に、得られた高分子マトリックスを赤外吸収スペクトル装置、核磁気共鳴スペクトル装置及びマススペクトル装置で分析したところ、モノマー類が調製時の比率で重合して形成された架橋構造になっていると予想される結果となった。確認のために、得られたイオン伝導構造体を300℃まで徐々に加熱したところ、酸化しただけで溶融現象は見られず、高分子マトリックスが化学的に結合された架橋構造を形成していることを確認した。更に、得られたイオン伝導構造体の引っ張りでの機械強度を測定したところヤング率で、それぞれ実施例14～17とも 6×10^5 パスカル（Pa）であった。

【0239】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例1と同様にして、偏光顕微鏡、粘弾

性測定装置（DMS）とX線小角散乱測定装置で配向性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導構造体は高分子鎖の主鎖部がフィルム面に平行に側鎖部が厚さ方向に配向していると考えられる結果となった。さらに、実施例1と同様に、このイオン伝導構造体のイオン伝導度を測定したところ、異方イオン伝導性を持つ結果となった。さらに低温時のイオン伝導性についても測定したところ、比較例に比べて良好であった。これらの結果は下記表1に表した。

【0240】

実施例18

（イオン伝導構造体の合成）

実施例18は、各原材料を実施例1とは替えてさらに熱重合で合成を行った。

【0241】

親水性官能基を有するモノマーとしてジメチルアミノエチルメタクリレート70部、疎水基からなる側鎖を有するモノマーとして直鎖状の炭素数が8であるアルキル基を有する4-（n-オクチル）スチレン30部、架橋材であるモノマーの1, 9-ノナンジオールジメタクリレート4部、溶媒のメタノール50部及び1, 4-ジオキサン50部を混合し、30℃に加温して均一に溶解するように良く攪拌した。この混合液にラジカル重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル0.02部を添加した。そして、この混合液を表面を鏡面加工したステンレス板とテフロン製のスペーサー（厚さ50μm）で形成したセル内（図3の重合容器301。この際鏡面加工した面がセルの内側になるようにした。）に挿入した。なお、鏡面加工したステンレス板表面の水の接触角を測定したところ82度であった。次いで上記のセルを60℃に加熱して1時間重合反応を行った後、セル内から重合生成物を取り出し凍結乾燥機にて溶媒を除去して、高分子マトリックスを得た。その後、可塑剤であるプロピレンカーボネート61部とエチレンカーボネート61部及び支持電解質であるヘキサフルオロリン酸リチウム13部の比率で混合した電解液中に上記高分子マトリックスを浸漬して、目的のフィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【0242】

得られたイオン伝導構造体のガラス転移温度を熱機械測定装置で測定したとこ

ろ、 -15°C であった。更に、得られた高分子マトリックスを赤外吸収スペクトル装置、核磁気共鳴スペクトル装置及びマススペクトル装置で分析したところ、モノマー類が調製時の比率で重合して形成された架橋構造になっていると予想される結果となった。確認のために、得られたイオン伝導構造体を 300°C まで徐々に加熱したところ、酸化しただけで溶融現象は見られず、高分子マトリックスが化学的に結合された3次元構造を形成していることを確認した。更に、得られたイオン伝導構造体の引っ張りでの機械強度を測定したところヤング率で 3×10^5 パスカル (Pa) であった。

【0243】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例1と同様にして、偏光顕微鏡、粘弾性測定装置 (DMS) とX線小角散乱測定装置で配向性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導構造体は高分子鎖の主鎖部がフィルム面に平行に側鎖部が厚さ方向に配向していると考えられる結果となった。さらに、実施例1と同様にして、このイオン伝導構造体のイオン伝導度を測定したところ、異方イオン伝導性を持つ結果となった。さらに低温時のイオン伝導性についても測定したところ、比較例に比べて良好であった。これらの結果は下記表1に表した。

【0244】

実施例19

(イオン伝導構造体の合成)

実施例19は、各原材料を実施例1とは替えて合成を行った。

【0245】

親水性官能基を有するモノマーとして2-アクリロイロキシエチルコハク酸9部、疎水基からなる側鎖を有するモノマーとして直鎖状の炭素数が18であるアルキル基を有するn-オクタデシルメタクリレート5部、架橋材であるモノマーのビスフェノールAジメタクリレート4部、溶媒の1-ブタノール70部及びグリセリン30部を混合し、 30°C に加温して均一に溶解するように良く攪拌した。この混合液にラジカル重合開始剤である1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン0.4部を添加した。そして、この混合液を表面を鏡面加工したステンレス板と石英ガラスでテフロン製のスペーサー (厚さ $50\mu\text{m}$) を挟む形で作

製したセル内（図3の重合容器301。この際鏡面加工した面がセルの内側になるようにした。）に挿入した。なお、鏡面加工したステンレス板の表面及び石英ガラスの水の接触角を測定したところ、それぞれ82、15度であった。次いで上記のセルを石英ガラスの面を上にして40℃に加温した状態で石英ガラスの方向から10mW/cm²の紫外線を1時間照射して重合反応を行った後、セル内から重合生成物を取り出しエタノールでよく洗浄して、凍結乾燥機にて乾燥し、高分子マトリックスを得た。その後、可塑剤であるプロピレンカーボネート61部とエチレンカーボネート61部及び支持電解質であるLiN(SO₂CF₃)₂13部の比率で混合した電解液中に上記高分子マトリックスを浸漬して、目的のフィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【0246】

得られたイオン伝導構造体のガラス転移温度を熱機械測定装置で測定したところ、-67℃であった。更に、得られた高分子マトリックスを赤外吸収スペクトル装置、核磁気共鳴スペクトル装置及びマススペクトル装置で分析したところ、モノマー類が調製時の比率で重合して形成された架橋構造になっていると予想される結果となった。確認のために、得られたイオン伝導構造体を300℃まで徐々に加熱したところ、酸化しただけで溶融現象は見られず、高分子マトリックスが化学的に結合された3次元構造を形成していることを確認した。更に、得られたイオン伝導構造体の引っ張りでの機械強度を測定したところヤング率で5×10⁵パスカル(Pa)であった。

【0247】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例1と同様にして、偏光顕微鏡、粘弾性測定装置(DMS)とX線小角散乱測定装置で配向性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導構造体は高分子鎖の主鎖部がフィルム面に平行に側鎖部が厚さ方向に配向していると考えられる結果となった。さらに、実施例1と同様にして、このイオン伝導構造体のイオン伝導度を測定したところ、異方イオン伝導性を持つ結果となった。さらに低温時のイオン伝導性についても測定したところ、比較例に比べて良好であった。これらの結果は下記表1に表した。

【0248】

実施例 2 0

(イオン伝導構造体の合成)

実施例 2 0 は、親水性官能基を有するモノマーと疎水基からなる側鎖を有するモノマーを実施例 1 9 とは替えて合成を行った。

【0 2 4 9】

親水性官能基を有するモノマーとしてジエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート 5 0 部、疎水基からなる側鎖を有するモノマーとして枝分状の炭素数が 8 であるアルキル基を有する 2 - エチルヘキシルメタクリレート 5 0 部、架橋材であるモノマーのビスフェノール A ジメタクリレート 4 部、溶媒の 1 - ブタノール 7 0 部及びグリセリン 3 0 部を混合し、3 0 ℃ に加温して均一に溶解するように良く攪拌した。その後は実施例 1 9 と同様にして 目的のフィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【0 2 5 0】

得られたイオン伝導構造体のガラス転移温度を熱機械測定装置で測定したところ、- 7 5 ℃ であった。更に、得られた高分子マトリックスを赤外吸収スペクトル装置、核磁気共鳴スペクトル装置及びマスマスペクトル装置で分析したところ、モノマー類が調製時の比率で重合して形成された 3 次元構造になっていると予想される結果となった。確認のために、得られたイオン伝導構造体を 3 0 0 ℃ まで徐々に加熱したところ、酸化しただけで熔融現象は見られず、高分子マトリックスが化学的に結合された架橋構造を形成していることを確認した。更に、得られたイオン伝導構造体の引っ張りでの機械強度を測定したところヤング率で 2×10^5 パスカ (Pa) であった。

【0 2 5 1】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例 1 と同様にして、偏光顕微鏡、粘弾性測定装置 (DMS) と X 線小角散乱測定装置で配向性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導構造体は高分子鎖の主鎖部がフィルム面に平行に側鎖部が厚さ方向に配向していると考えられる結果となった。さらに、実施例 1 と同様にして、このイオン伝導構造体のイオン伝導度を測定したところ、異方イオン伝導性を持つ結果となった。さらに低温時のイオン伝導性についても測定したとこ

る、比較例に比べて良好であった。これらの結果は下記表 1 に表した。

【 0 2 5 2 】

実施例 2 1

(イオン伝導構造体の合成)

実施例 2 1 は、各原材料を実施例 1 とは替えて合成を行った。

親水性官能基を有するモノマーとして 2-アリロキシメチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール 6 0 部、疎水基からなる側鎖を有するモノマーとして直鎖状の炭素数が 1 0 であるアルキル基を有するパーフルオロオクチルエチルメタクリレート 4 0 部、架橋材であるモノマーのポリエチレングリコールジメタクリレート (エチレンオキサイド数 = 1 3) 2 部、支持電解質である $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 1 5 部及び溶媒のジメチルホルムアミド 2 0 0 部を混合し、5 0℃に加熱して均一に溶解するように良く攪拌した。この混合液にラジカル重合開始剤である 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 0. 2 部を添加した。そして、この混合液を片面にフッ素樹脂層を形成した石英ガラス板 2 枚とテフロン製のスペーサー (厚さ 5 0 μm) で形成したセル内 (図 3 の重合容器 3 0 1。この際フッ素樹脂層を形成した面がセルの内側になるようにした。) に挿入した。なお、石英ガラス表面 (樹脂層形成面) の接触角を測定したところ 1 1 7 度であった。次いで上記のセルを 0℃に冷却して 1 0 mW/cm^2 の紫外線を 1 時間照射して重合反応を行った後、セル内から重合生成物を取り出し、目的のフィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【 0 2 5 3 】

得られたイオン伝導構造体のガラス転移温度を熱機械測定装置で測定したところ、- 7 7℃であった。更に、イオン伝導構造体をアセトニトリルで良く洗浄して支持電解質を除去し、その後真空乾燥にて溶媒を除去して高分子マトリックスを得た。得られた高分子マトリックスを赤外吸収スペクトル装置、核磁気共鳴スペクトル装置及びマススペクトル装置で分析したところ、モノマー類が調製時の比率で重合して形成された架橋構造になっていると予想される結果となった。確認のために、得られたイオン伝導構造体を 3 0 0℃まで徐々に加熱したところ、酸化しただけで溶融現象は見られず、高分子マトリックスが化学的に結合された

3次元構造を形成していることを確認した。更に、得られたイオン伝導構造体の引っ張りでの機械強度を測定したところヤング率で 9×10^5 パスカル (Pa) であった。

【0254】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例1と同様にして、偏光顕微鏡、粘弾性測定装置 (DMS) とX線小角散乱測定装置で配向性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導構造体は高分子鎖の主鎖部がフィルム面に平行に側鎖部が厚さ方向に配向していると考えられる結果となった。さらに、実施例1と同様にして、このイオン伝導構造体のイオン伝導度を測定したところ、異方イオン伝導性を持つ結果となった。さらに低温時のイオン伝導性についても測定したところ、比較例に比べて良好であった。これらの結果は下記表1に表した。

【0255】

実施例22～24

(イオン伝導構造体の合成)

実施例22～24では、実施例21で使用した親水性官能基を有するモノマーである2-アリロキシメチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール (モノマーのみを重合して得られるホモポリマーの溶解度パラメータ： $25.2 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$) に替わり、実施例22ではジエチレングリコールエチルエーテルメタクリレート (モノマーのみを重合して得られるホモポリマーの溶解度パラメータ： $13.8 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$) を、実施例23では2-メタアクリロキシエチルアセトアセテート (モノマーのみを重合して得られるホモポリマーの溶解度パラメータ： $15.4 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$) を、実施例24では2-アクリルアミドグリコリックアシッドモノハイドレート (モノマーのみを重合して得られるホモポリマーの溶解度パラメータ： $29.8 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$) を、それぞれ使用する以外は実施例21と同様にして、目的のフィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【0256】

得られたイオン伝導構造体の高分子マトリックスの溶解度パラメータは、それぞれ、実施例22が $13.6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 、実施例23が $15.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 、実施例24が $27.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ であった。更に、得ら

れた高分子マトリックスを赤外吸収スペクトル装置、核磁気共鳴スペクトル装置及びマススペクトル装置で分析したところ、モノマー類が調製時の比率で重合して形成された架橋構造になっていると予想される結果となった。確認のために、得られたイオン伝導構造体を300℃まで徐々に加熱したところ、酸化しただけで溶融現象は見られず、高分子マトリックスが化学的に結合された架橋構造を形成していることを確認した。この加熱の際、実施例22は可塑剤に使用した溶媒がイオン伝導構造体から染み出してくる現象が見られたが、実施例23と24ではこのような現象はほとんど観察されなかった。

【0257】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例1と同様にして、偏光顕微鏡、粘弾性測定装置(DMS)とX線小角散乱測定装置で配向性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導構造体は高分子鎖の主鎖部がフィルム面に平行に側鎖部が厚さ方向に配向していると考えられる結果となった。さらに、実施例1と同様にして、このイオン伝導構造体のイオン伝導度を測定したところ、異方イオン伝導性を持つ結果となった。さらに低温時のイオン伝導性についても測定したところ、比較例に比べて良好であった。これらの結果は下記表1に表した。

【0258】

実施例25～26

(イオン伝導構造体の合成)

実施例25～26では、実施例21で使用した疎水基からなる側鎖を有するモノマーのパーフルオロオクチルエチルメタクリレート(モノマーのみを重合して得られるホモポリマーの溶解度パラメータ： $13.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$)に替わり、実施例25ではドデシルメタクリレート(モノマーのみを重合して得られるホモポリマーの溶解度パラメータ： $16.4 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$)を、実施例26ではオクタデシルアクリレート(モノマーのみを重合して得られるホモポリマーの溶解度パラメータ： $15.6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$)をそれぞれ使用する以外は実施例21と同様にして、目的のフィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【0259】

得られたイオン伝導構造体の高分子マトリックスの溶解度パラメータは、それ

ぞれ、実施例 25 が $22.6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 、実施例 26 が $22.8 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ であった。更に、得られた高分子マトリックスを赤外吸収スペクトル装置、核磁気共鳴スペクトル装置及びマススペクトル装置で分析したところ、モノマー類が調製時の比率で重合して形成された架橋構造になっていると予想される結果となった。確認のために、得られたイオン伝導構造体を 300°C まで徐々に加熱したところ、酸化しただけで溶融現象は見られず、高分子マトリックスが化学的に結合された架橋構造を形成していることを確認した。

【 0 2 6 0 】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例 1 と同様にして、偏光顕微鏡、粘弾性測定装置 (DMS) と X 線小角散乱測定装置で配向性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導構造体は高分子鎖の主鎖部がフィルム面に平行に側鎖部が厚さ方向に配向していると考えられる結果となり、さらに下表 1 に記したように実施例 21 よりも配向性がより向上している結果となった。さらに、実施例 1 と同様にして、このイオン伝導構造体のイオン伝導度を測定したところ、異方イオン伝導性を持つ結果となった。さらに低温時のイオン伝導性についても測定したところ、比較例に比べて良好であった。これらの結果は下記表 1 に表した。

【 0 2 6 1 】

実施例 27～30

(イオン伝導構造体の合成)

実施例 27～30 では、実施例 25 で使用した可塑剤としての溶媒であるジメチルホルムアミド (溶解度パラメータ: $24.2 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$) に替わり、実施例 27 ではジエチルエーテル (溶解度パラメータ: $14.8 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$) を、実施例 28 では酢酸ブチル (溶解度パラメータ: $17.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$) を、実施例 29 ではプロピレンカーボネート (溶解度パラメータ: $26.6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$) を、実施例 30 ではプロピレンカーボネートと水の混合溶媒 (混合比率 3 : 1 (重量比), 溶解度パラメータ: $30.6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$) をそれぞれ使用する以外は実施例 25 と同様にして、目的のフィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【 0 2 6 2 】

この際、実施例 27 では支持電解質が可塑剤としての溶媒に完全に溶解しなかったため支持電解質の重量を半分にして作製を行った。また実施例 30 では、可塑剤としての溶媒がイオン伝導構造体中に完全に含有されずに溶媒が分離しており、含有されている溶媒の重量を測定したところ調整時の 4 / 5 がイオン伝導構造体中に含有されている結果となった。

【 0 2 6 3 】

得られた高分子マトリックスを赤外吸収スペクトル装置、核磁気共鳴スペクトル装置及びマスマスペクトル装置で分析したところ、モノマー類が調製時の比率で重合して形成された架橋構造になっていると予想される結果となった。確認のために、得られたイオン伝導構造体を 300℃まで徐々に加熱したところ、酸化しただけで溶融現象は見られず、高分子マトリックスが化学的に結合された架橋構造を形成していることを確認した。

【 0 2 6 4 】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例 1 と同様にして、偏光顕微鏡、粘弾性測定装置 (DMS) と X 線小角散乱測定装置で配向性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導構造体は高分子鎖の主鎖部がフィルム面に平行に側鎖部が厚さ方向に配向していると考えられる結果となった。さらに、実施例 1 と同様にして、このイオン伝導構造体のイオン伝導度を測定したところ、異方イオン伝導性を持つ結果となった。さらに低温時のイオン伝導性についても測定したところ、比較例に比べて良好であった。これらの結果は下記表 1 に表した。

【 0 2 6 5 】

実施例 31

(イオン伝導構造体の合成)

実施例 31 は、各モノマーを実施例 1 のビニル化合物からエポキシドに替えて合成を行った。

【 0 2 6 6 】

親水性官能基を有するモノマーとしてグリセリングリシジルエーテル 60 部、疎水基からなる側鎖を有するモノマーとして直鎖状の炭素数 18 であるアルキル基を有するオクタデシルグリシジルエーテル 40 部、架橋材であるモノマーのポ

リエチレングリコールジグリシジルエーテル（エチレンオキサイド数＝13）2部及び溶媒のエタノール100部を混合し、40℃に加温して均一に溶解するように良く攪拌した。この混合液に重合開始剤であるヘキサフルオロアンチモン（4-アルコキシフェニル）ヨードニウム0.04部を添加した。その後は、実施例1と同様にして、目的のフィルム状の高分子固体電解質を得た。

【0267】

得られた高分子固体電解質のガラス転移温度を熱機械測定装置で測定したところ、-60℃であった。更に、得られた高分子マトリックスを赤外吸収スペクトル装置、核磁気共鳴スペクトル装置及びマススペクトル装置で分析したところ、モノマー類が調製時の比率で重合して形成された架橋構造になっていると予想される結果となった。確認のために、得られた高分子固体電解質を300℃まで徐々に加熱したところ、酸化しただけで溶融現象は見られず、高分子マトリックスが化学的に結合された3次元構造を形成していることを確認した。更に、得られたイオン伝導構造体の引っ張りでの機械強度を測定したところヤング率で 1×10^5 パスカル（Pa）であった。

【0268】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例1と同様にして、偏光顕微鏡、粘弾性測定装置（DMS）とX線小角散乱測定装置で配向性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導構造体は高分子鎖の主鎖部がフィルム面に平行に側鎖部が厚さ方向に配向していると考えられる結果となった。さらに、実施例1と同様にして、このイオン伝導構造体のイオン伝導度を測定したところ、異方イオン伝導性を持つ結果となった。さらに低温時のイオン伝導性についても測定したところ、比較例に比べて良好であった。これらの結果は下記表1に表した。

【0269】

比較例1

（イオン伝導構造体の合成）

比較例1は、実施例1で使用した疎水基からなる側鎖を有するモノマーを使用せずに合成を行った。

【0270】

実施例 1 で使用した親水性官能基を有するモノマーのシアノエチルアクリレート 1 0 0 部、架橋材であるモノマーのポリエチレングリコールジメタクリレート（エチレンオキサイド数 = 1 3）2 部及び溶媒のエタノール 1 0 0 部を混合し、均一に溶解するように良く攪拌した。その後、実施例 1 と同様にしてフィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【 0 2 7 1 】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例 1 と同様に偏光顕微鏡、粘弾性測定装置及び X 線小角散乱測定装置を用いて測定したところ、得られたイオン伝導構造体の高分子鎖の主鎖部や側鎖部は配向性を有していなかった。また、このイオン伝導構造体を実施例 1 と同様の方法で、厚さ方向と面方向のイオン伝導度を測定した結果、厚さ方向と面方向は同じ値であった。これらの結果は下記表 1 に表した。

【 0 2 7 2 】

比較例 2

（イオン伝導構造体の合成）

比較例 2 は、実施例 1 で使用した親水性官能基を有するモノマーを使用せずに合成を行った。

【 0 2 7 3 】

実施例 1 で使用した疎水基からなる側鎖を有するモノマーの n - ドデシルメタクリレート 1 0 0 部、架橋材であるモノマーのポリエチレングリコールジメタクリレート（エチレンオキサイド数 = 1 3）2 部及び溶媒のエタノール 1 0 0 部を混合し、均一に溶解するように良く攪拌した。その後、実施例 1 と同様にしてフィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【 0 2 7 4 】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例 1 と同様に偏光顕微鏡、粘弾性測定装置及び X 線小角散乱測定装置を用いて測定したところ、得られたイオン伝導構造体の高分子鎖の主鎖部や側鎖部は配向性を有していなかった。また、このイオン伝導構造体を実施例 1 と同様の方法で、厚さ方向と面方向のイオン伝導度を測定した結果、厚さ方向と面方向は同じ値であった。これらの結果は下記表 1 に表

した。

【 0 2 7 5 】

比較例 3

(イオン伝導構造体の合成)

比較例 3 は、実施例 3 で使用した疎水基からなる側鎖を有するモノマーの替わりにメチルメタクリレートを使用して合成を行った。

【 0 2 7 6 】

実施例 3 で使用した親水性官能基を有するモノマーの 2-ヒドロキシエチルアクリレート 60 部、メチルメタクリレート 40 部、架橋材であるモノマーのポリエチレングリコールジメタクリレート (エチレンオキサイド数 = 13) 2 部及び溶媒のエタノール 100 部を混合し、均一に溶解するように良く攪拌した。その後、実施例 3 と同様にしてフィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【 0 2 7 7 】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例 1 同様に偏光顕微鏡、粘弾性測定装置及び X 線小角散乱測定装置を用いて測定したところ、得られたイオン伝導構造体の高分子鎖の主鎖部や側鎖部は配向性を有していなかった。また、このイオン伝導構造体を実施例 1 と同様の方法で、厚さ方向と面方向のイオン伝導度を測定した結果、厚さ方向と面方向は同じ値であった。さらに低温時のイオン伝導性についても測定した。これらの結果は下記表 1 に表した。

【 0 2 7 8 】

比較例 4

(イオン伝導構造体の合成)

比較例 4 は、疎水基からなる側鎖を有するモノマーを使用せず親水性官能基を有するモノマー 2 種を使用して合成を行った。

【 0 2 7 9 】

2-メトキシエトキシメタクリレート 50 部、トリエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート 50 部、架橋材であるモノマーのテトラエチレングリコールジアクリレート 3 部、支持電解質のテトラフルオロホウ酸リチウム 65 及び溶媒のエチレンカーボネート 250 部とプロピレンカーボネート 250 部を

混合し、30℃に加温して均一に溶解するように良く攪拌した。この混合液にラジカル重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル0.4部を添加した。その後、70℃で加熱して重合する以外実施例2と同様にしてフィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【0280】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例1と同様に偏光顕微鏡、粘弾性測定装置及びX線小角散乱測定装置を用いて測定したところ、得られたイオン伝導構造体の高分子鎖の主鎖部や側鎖部は配向性を有していなかった。また、このイオン伝導構造体を実施例1と同様の方法で、厚さ方向と面方向のイオン伝導度を測定した結果、厚さ方向と面方向は同じ値であった。これらの結果は下記表1に表した。

【0281】

比較例5

(イオン伝導構造体の合成)

比較例5は、モノマーを使用せず疎水性のポリマーを使用した。

【0282】

直鎖状のフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体20部、可塑剤であるエチレンカーボネート35部とプロピレンカーボネート35部及び電解質であるテトラフルオロホウ酸リチウム10部を混合し、この混合物を2枚のガラス板とテフロン製のスペーサー(厚さ50 μ m)で形成したセル内に挿入し密閉した。次いで上記のセルを0℃に冷却して、フィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【0283】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例1と同様に偏光顕微鏡、粘弾性測定装置及びX線小角散乱測定装置を用いて測定したところ、得られたイオン伝導構造体の高分子鎖の主鎖部や側鎖部は配向性を有していなかった。また、このイオン伝導構造体を実施例1と同様の方法で、厚さ方向と面方向のイオン伝導度を測定した結果、厚さ方向と面方向は同じ値であった。これらの結果は下記表1に表した。

【 0 2 8 4 】

比較例 6

(イオン伝導構造体の合成)

比較例 6 は、モノマーを使用せず親水性のポリマーを使用した。

【 0 2 8 5 】

直鎖状のポアクリロニトリル 1 0 部、可塑剤であるエチレンカーボネート 4 0 部とプロピレンカーボネート 4 0 部及び電解質であるテトラフルオロホウ酸リチウム 1 0 部を混合し、この混合物を 2 枚のガラス板とテフロン製のスペーサー（厚さ 5 0 μ m）で形成したセル内に挿入し密閉した。次いで上記のセルを 0℃に冷却して、フィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【 0 2 8 6 】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例 1 同様に偏光顕微鏡、粘弾性測定装置及び X 線小角散乱測定装置を用いて測定したところ、得られたイオン伝導構造体の高分子鎖の主鎖部や側鎖部は配向性を有していなかった。また、このイオン伝導構造体を実施例 1 と同様の方法で、厚さ方向と面方向のイオン伝導度を測定した結果、厚さ方向と面方向は同じ値であった。これらの結果は下記表 1 に表した。

【 0 2 8 7 】

実施例 3 2

(イオン伝導構造体の合成)

実施例 3 2 は、可塑剤を使用せずにイオン伝導構造体を作製した。

【 0 2 8 8 】

親水性官能基を有するモノマーとしてグリセリングリシジルエーテル 8 0 部、疎水基からなる側鎖を有するモノマーとして直鎖状の炭素数 1 2 であるアルキル基を有するドデシルグリシジルエーテル 2 0 部、架橋材であるモノマーのポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（エチレンオキサイド数 = 1 3）2 部、支持電解質である $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 1 0 部及び溶媒のエタノール 1 0 0 部を混合し、4 0℃に加温して均一に溶解するように良く攪拌した。この混合液に重合開始剤であるヘキサフルオロアンチモン（4 - ア ルコキシフェニル）ヨ

ードニウム 0.04 部を添加した。そして、この混合液を片面にフッ素樹脂層を形成した石英ガラス板 2 枚とテフロン製のスペーサー（厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ ）で形成したセル内（図 3 の重合容器 301。この際フッ素樹脂層を形成した面がセルの内側になるようにした。）に挿入した。なお、石英ガラス表面（樹脂層形成面）の接触角を測定したところ 117 度であった。次いで上記のセルを 40°C に加温して $10\text{ mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を 1 時間照射して重合反応を行った後、セル内から重合生成物を取り出し凍結乾燥機にてエタノールを除去して、目的のフィルム状の高分子固体電解質を得た。

【0289】

得られた高分子固体電解質のガラス転移温度を熱機械測定装置で測定したところ、 -11°C であった。更に、得られた高分子マトリックスを赤外吸収スペクトル装置、核磁気共鳴スペクトル装置及びマススペクトル装置で分析したところ、モノマー類が調製時の比率で重合して形成された架橋構造になっていると予想される結果となった。確認のために、得られた高分子固体電解質を 300°C まで徐々に加熱したところ、酸化しただけで溶融現象は見られず、高分子マトリックスが化学的に結合された 3 次元構造を形成していることを確認した。更に、得られたイオン伝導構造体の引っ張りでの機械強度を測定したところヤング率で 4×10^5 パスカル (Pa) であった。

【0290】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例 1 と同様にして、偏光顕微鏡、粘弾性測定装置 (DMS) と X 線小角散乱測定装置で配向性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導構造体は高分子鎖の主鎖部がフィルム面に平行に側鎖部が厚さ方向に配向していると考えられる結果となった。さらに、実施例 1 と同様にして、このイオン伝導構造体のイオン伝導度を測定したところ、異方イオン伝導性を持つ結果となった。さらに低温時のイオン伝導性についても測定したところ、比較例に比べて良好であった。これらの結果は下記表 1 に表した。

【0291】

比較例 7

(イオン伝導構造体の合成)

比較例 7 は、実施例 3 2 の疎水基からなる側鎖を有するモノマーを使用せずに合成を行った。

【0 2 9 2】

親水性官能基を有するモノマーとしてグリセリングリシジルエーテル 1 0 0 部、架橋材であるモノマーのポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（エチレンオキサイド数 = 1 3）2 部、支持電解質である $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 1 0 部及び溶媒のエタノール 1 0 0 部を混合し、4 0℃に加熱して均一に溶解するように良く攪拌した。その後は実施例 3 2 と同様にしてフィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【0 2 9 3】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例 1 と同様に偏光顕微鏡、粘弾性測定装置及び X 線小角散乱測定装置を用いて測定したところ、得られたイオン伝導構造体の高分子鎖の主鎖部や側鎖部は配向性を有していなかった。また、このイオン伝導構造体を実施例 1 と同様の方法で、厚さ方向と面方向のイオン伝導度を測定した結果、厚さ方向と面方向は同じ値であった。これらの結果は下記表 1 に表した。

【0 2 9 4】

実施例 3 3

（イオン伝導構造体の合成）

親水性官能基を有するモノマーの N-ビニルホルムアミド 6 0 部、疎水基からなる側鎖を有するモノマーの n-オクタデシルアクリレート 4 0 部、架橋材であるモノマーのポリエチレングリコールジメタクリレート（エチレンオキサイド数 = 1 3）2 部及び溶媒のエタノール 1 0 0 部を混合し、4 0℃に加熱して均一に溶解するように良く攪拌した。この混合液にラジカル重合開始剤である 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 0. 0 4 部を添加した。そして、この混合液を片面にフッ素樹脂層を形成した石英ガラス板 2 枚とテフロン製のスペーサー（厚さ 1 0 0 μm ）で形成したセル内（図 3 の重合容器 3 0 1。この際フッ素樹脂層を形成した面がセルの内側になるようにした。）に挿入した。なお、石英ガラス表面（樹脂層形成面）の接触角を測定したところ 1 1 7 度であった。

【 0 2 9 5 】

次いで上記のセルを 40°C に加温して $10\text{ mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を 1 時間照射して重合反応を行った後、セル内から重合生成物を取り出し凍結乾燥機にて溶媒を除去して、高分子マトリックスを得た。その後、可塑剤である 30 % の水酸化カリウム水溶液中に上記高分子マトリックスを浸漬して、飽和状態になるまで（水酸化カリウム水溶液吸液後の重量が一定になるまで）膨潤させ、目的のフィルム状の高分子固体電解質を得た。なおこの際の高分子固体電解質の電解液含有量は、水酸化カリウム水溶液の含有重量／高分子マトリックスの重量 = 3.4 であった。

【 0 2 9 6 】

得られた高分子固体電解質のガラス転移温度を熱機械測定装置で測定したところ、 -10°C であった。更に、得られた高分子マトリックスを赤外吸収スペクトル装置、核磁気共鳴スペクトル装置及びマススペクトル装置で分析したところ、モノマー類が調製時の比率で重合して形成された架橋構造になっていると予想される結果となった。確認のために、得られた高分子固体電解質を 300°C まで徐々に加熱したところ、酸化しただけで溶融現象は見られず、高分子マトリックスが化学的に結合された架橋構造を形成していることを確認した。更に、得られたイオン伝導構造体の引っ張りでの機械強度を測定したところヤング率で 5×10^5 パスカル (Pa) であった。

【 0 2 9 7 】

また、得られた高分子固体電解質を実施例 1 と同様に偏光顕微鏡、粘弾性測定装置及び X 線小角散乱測定装置を用いて測定したところ、実施例 1 と同様に得られた高分子固体電解質は高分子鎖の主鎖部がフィルム面に平行に側鎖部が厚さ方向に配向していると考えられる結果となった。また、この高分子固体電解質を実施例 1 と同様の方法で、厚さ方向と面方向のイオン伝導度を測定した結果、厚さ方向が面方向の 7.3 倍の値であり、イオン伝導的に異方性を持つ結果となった。さらに低温時のイオン伝導性についても測定したところ、比較例に比べて良好であった。これらの結果は下記表 1 に表した。

【 0 2 9 8 】

実施例 3 4

(イオン伝導構造体の合成)

実施例 3 4 では、実施例 3 3 で使用したモノマーを変更してイオン伝導構造体を合成した。

【0 2 9 9】

親水性官能基を有するモノマーの N-アリルアミン 7 0 部、疎水基からなる側鎖を有するモノマーのドデシルアクリレート 3 0 部、架橋材であるモノマーのポリエチレングリコールジメタクリレート（エチレンオキサイド数 = 9）2 部及び溶媒のエタノール 1 0 0 部を混合し、4 0℃に加熱して均一に溶解するように良く攪拌した。その後は実施例 3 3 と同様にして、目的のフィルム状の高分子固体電解質を得た。

【0 3 0 0】

得られた高分子固体電解質のガラス転移温度を熱機械測定装置で測定したところ、- 2 5℃であった。更に、得られた高分子マトリックスを赤外吸収スペクトル装置、核磁気共鳴スペクトル装置及びマススペクトル装置で分析したところ、モノマー類が調製時の比率で重合して形成された架橋構造になっていると予想される結果となった。確認のために、得られた高分子固体電解質を 3 0 0℃まで徐々に加熱したところ、酸化しただけで溶融現象は見られず、高分子マトリックスが化学的に結合された 3 次元構造を形成していることを確認した。更に、得られたイオン伝導構造体の引っ張りでの機械強度を測定したところヤング率で 6×10^5 パスカ (Pa) であった。

【0 3 0 1】

また、得られた高分子固体電解質を実施例 1 と同様に偏光顕微鏡、粘弾性測定装置及び X 線小角散乱測定装置を用いて測定したところ、実施例 1 と同様に得られた高分子固体電解質は高分子鎖の主鎖部がフィルム面に平行に側鎖部が厚さ方向に配向していると考えられる結果となった。また、この高分子固体電解質を実施例 1 と同様の方法で、厚さ方向と面方向のイオン伝導度を測定した結果、厚さ方向が面方向の 7. 3 倍の値であり、イオン伝導的に異方性を持つ結果となった。さらに低温時のイオン伝導性についても測定したところ、比較例に比べて良好

であった。これらの結果は下記表 1 に表した。

【0302】

比較例 8

(イオン伝導構造体の合成)

比較例 8 は、実施例 3 3 で使用した疎水基からなる側鎖を有するモノマーを使用せずにイオン伝導構造体の合成を行った。

【0303】

実施例 3 3 で使用した親水性官能基を有するモノマーの N-ビニルホルムアミド 1 0 0 部、架橋材であるモノマーのポリエチレングリコールジメタクリレート (エチレンオキサイド数 = 1 3) 2 部及び溶媒のエタノール 1 0 0 部を混合し、均一に溶解するように良く攪拌した。その後は実施例 3 3 と同様にして、フィルム状のイオン伝導構造体を得た。

【0304】

また、得られたイオン伝導構造体を実施例 1 同様に偏光顕微鏡、粘弾性測定装置及び X 線小角散乱測定装置を用いて測定したところ、得られたイオン伝導構造体の高分子鎖の主鎖部や側鎖部は配向性を有していなかった。また、このイオン伝導構造体を実施例 1 と同様の方法で、厚さ方向と面方向のイオン伝導度を測定した結果、厚さ方向と面方向は同じ値であった。これらの結果は下記表 1 に表した。

【0305】

[評価 1]

表 1 ~ 1 2 は、実施例 1 ~ 3 4 及び比較例 1 ~ 8 で作製したイオン伝導構造体の配向性とイオン伝導性についてまとめたものである。各表中において、実施例 1、3 2 及び 3 3 の結果を基準として各実施例および比較例を比較した値として記載したもので、実施例 2 ~ 3 1 及び比較例 1 ~ 6 は実施例 1 を基準とし、比較例 7 は実施例 3 2 を基準とし、実施例 3 4 及び比較例 8 は実施例 3 3 を基準としたものである。

【0306】

その結果、表 1 ~ 1 2 に記載したように実施例のイオン伝導構造体はすべて配

向性と異方伝導性を有し、また厚さ方向のイオン伝導性が良好であった。

【 0 3 0 7 】

また、図 9 の実施例 1 及び 3 と比較例 1 及び 6 の温度とイオン伝導性の相関図に見られるように、特に低温時のイオン伝導性が比較例に比べてかなり良好であることがわかった。なお、図 9 において、イオン伝導度は、比較例 1 のイオン伝導構造体の厚さ方向の各温度でのイオン伝導度を基準とし、それぞれのイオン伝導構造体のイオン伝導度を比較して表した値である。

【 0 3 0 8 】

【表 1】

表 1

| | 親水性結合も しくは官能基 を有する モノマー | 疎水基を側鎖 に有する モノマー | 合成方法 (主な相違点) | 配向性 * 1 | | | | イオン伝導性 * 2 | | |
|----------|----------------------------------|----------------------------|---|----------|------------|-------------|------------|--------------------|---------------------|------------------|
| | | | | 側鎖部 | | 主鎖部 | | 25℃の イオン 伝導度 | -20℃ のイオン 伝導度 | 異方 イオン 伝導性 |
| 実施例 1 | シアノエチル アクリレート | ドデシルメタ クリレート :炭素数 12 | 支持電解質後 添加 | 配向 方向 | ピーク 強度比 | 配向 方向 | ピーク 強度比 | 1 | 1 | 8.0 |
| | | | | 厚さ 方向 | 5.0 | フィルム 面方向 | 7.0 | | | |
| 実施例 2 | | | 支持電解質前 添加 | 配向 方向 | ピーク 強度比 | 配向 方向 | ピーク 強度比 | 1.0 | 1.0 | 7.5 |
| | | | | 厚さ 方向 | 4.9 | フィルム 面方向 | 6.5 | | | |
| 実施例 3 | 2-ヒドロキ シエチルアク リレート | ドデシルメタ クリレート :炭素数 12 | 疎水基を側鎖 に有するモノ マー種の変更 (疎水基の炭素 数変更) | 配向 方向 | ピーク 強度比 | 配向 方向 | ピーク 強度比 | 0.9 | 0.8 | 6.0 |
| | | | | 厚さ 方向 | 5.0 | フィルム 面方向 | 4.5 | | | |
| 実施例 4 | | ヘキシルアク リレート :炭素数 6 | | 配向 方向 | ピーク 強度比 | 配向 方向 | ピーク 強度比 | 0.7 | 0.7 | 2.0 |
| | | | | 厚さ 方向 | 1.5 | フィルム 面方向 | 1.6 | | | |

【0309】

【表 2】

表 2

| | 親水性結合もしくは官能基を有するモノマー | 疎水基を側鎖に有するモノマー | 合成方法 (主な相違点) | 配向性 * 1 | | | | イオン伝導性 * 2 | | |
|-------|----------------------|-------------------------|-----------------------------------|---------|--------|---------|--------|------------|-------------|----------|
| | | | | 側鎖部 | | 主鎖部 | | 25℃のイオン伝導度 | -20℃のイオン伝導度 | 異方イオン伝導性 |
| | | | | 配向方向 | ピーク強度比 | 配向方向 | ピーク強度比 | | | |
| 実施例 5 | 2-ヒドロキシエチルアクリレート | デシルメタクリレート :炭素数 10 | 疎水基を側鎖に有するモノマー種の変更 (疎水基の炭素数変更) | 厚さ方向 | 2.5 | フィルム面方向 | 3.5 | 0.8 | 0.8 | 3.5 |
| 実施例 6 | | オクタデシルアクリレート :炭素数 18 | | 厚さ方向 | 6.0 | フィルム面方向 | 6.5 | 1.0 | 0.7 | 7.0 |
| 実施例 7 | | テトラコサルアクリレート :炭素数 24 | | 厚さ方向 | 6.2 | フィルム面方向 | 5.2 | 0.9 | 0.7 | 4.5 |
| 実施例 8 | シアノエチルアクリレート | ドデシルメタクリレート :炭素数 12 | 重合後架橋 | 厚さ方向 | 4.5 | フィルム面方向 | 6.0 | 1.0 | 0.9 | 7.5 |

【0310】

【表 3】

表 3

| | 親水性結合も しくは官能基 を有する モノマー | 疎水基を側鎖 に有する モノマー | 合成方法 (主な相違点) | 配向性 * 1 | | | | イオン伝導性 * 2 | | |
|-----------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------|----------|------------|-------------|------------|--------------------|---------------------|------------------|
| | | | | 側鎖部 | | 主鎖部 | | 25℃の イオン 伝導度 | -20℃ のイオン 伝導度 | 異方 イオン 伝導性 |
| | | | | 配向 方向 | ピーク 強度比 | 配向 方向 | ピーク 強度比 | | | |
| 実施例 9 | アクリロニト リル | オクタデシル アクリレート :炭素数 18 | 基板撥水度 117度 | 厚さ 方向 | 5.5 | フィルム 面方向 | 5.5 | 0.9 | 0.8 | 6.2 |
| 実施例 10 | | | 基板撥水度 65度 | 厚さ 方向 | 4.5 | フィルム 面方向 | 4.0 | 0.8 | 0.8 | 4.8 |
| 実施例 11 | | | 基板撥水度 17度 | 厚さ 方向 | 2.3 | フィルム 面方向 | 3.0 | 0.7 | 0.7 | 2.6 |
| 実施例 12 | | | ラビング処理 | 厚さ 方向 | 8.5 | フィルム 面方向 | 8.5 | 1.1 | 0.9 | 8.1 |
| 実施例 13 | | | 延伸処理 | 厚さ 方向 | 7.0 | フィルム 面方向 | 12.0 | 1.1 | 0.9 | 7.5 |

【0311】

【表 4】

表 4

| | 親水性結合もしくは官能基を有するモノマー | 疎水基を側鎖に有するモノマー | 合成方法 (主な相違点) | 配向性 * 1 | | | | イオン伝導性 * 2 | | |
|-----------|-----------------------|----------------------------|---------------------------|----------|------------|-------------|------------|--------------------|---------------------|------------------|
| | | | | 側鎖部 | | 主鎖部 | | 25℃の イオン 伝導度 | -20℃ のイオン 伝導度 | 異方 イオン 伝導性 |
| | | | | 配向 方向 | ピーク 強度比 | 配向 方向 | ピーク 強度比 | | | |
| 実施例 14 | 4-ヒドロキシ シブチルアクリレート | ドデシルメタ クリレート :炭素数 12 | 支持電解質後 で、可塑剤後 で添加 | 厚さ 方向 | 4.0 | フィルム 面方向 | 4.5 | 1.0 | 1.0 | 5.6 |
| 実施例 15 | | | 支持電解質前 で、可塑剤後 で添加 | 厚さ 方向 | 4.0 | フィルム 面方向 | 4.4 | 1.0 | 1.0 | 5.2 |
| 実施例 16 | | | 支持電解質前 と後で、可塑 剤後で添加 | 厚さ 方向 | 3.9 | フィルム 面方向 | 4.0 | 1.0 | 1.0 | 5.3 |
| 実施例 17 | | | 支持電解質前 と後で、可塑 剤後で添加 | 厚さ 方向 | 4.2 | フィルム 面方向 | 4.2 | 1.0 | 1.0 | 5.0 |

【0312】

【表 5】

表 5

| | 親水性結合もしくは官能基を有するモノマー | 疎水基を側鎖に有するモノマー | 合成方法 (主な相違点) | 配向性 * 1 | | | | イオン伝導性 * 2 | | |
|-----------|----------------------------|----------------------------|-----------------|----------|------------|-------------|------------|--------------------|---------------------|------------------|
| | | | | 側鎖部 | | 主鎖部 | | 25℃の イオン 伝導度 | -20℃ のイオン 伝導度 | 異方 イオン 伝導性 |
| | | | | 配向 方向 | ピーク 強度比 | 配向 方向 | ピーク 強度比 | | | |
| 実施例 18 | ジエチルアミノエチルアクリレート | オクチルスチレン :炭素数 8 | 熱重合 | 厚さ 方向 | 3.1 | フィルム 面方向 | 2.8 | 0.8 | 0.8 | 4.1 |
| 実施例 19 | アクリロイルオキシエチルコハク酸 | オクタデシルメタクリレート :炭素数 18 | 支持電解質種 変更 | 厚さ 方向 | 5.2 | フィルム 面方向 | 4.2 | 1.0 | 1.1 | 7.2 |
| 実施例 20 | ジエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート | 2-エチルヘキシルメタクリレート :炭素数 8 | 支持電解質種 変更 | 厚さ 方向 | 1.8 | フィルム 面方向 | 1.5 | 0.6 | 0.6 | 1.8 |

【0313】

【表 6】

表 6

| | 親水性結合も しくは官能基 を有する モノマー | 疎水基を側鎖 に有する モノマー | 合成方法 (主な相違点) | 配向性 * 1 | | | | イオン伝導性 * 2 | | |
|-----------|---|---|---|----------|------------|-------------|------------|--------------------|---------------------|------------------|
| | | | | 側鎖部 | | 主鎖部 | | 25℃の イオン 伝導度 | -20℃ のイオン 伝導度 | 異方 イオン 伝導性 |
| | | | | 配向 方向 | ピーク 強度比 | 配向 方向 | ピーク 強度比 | | | |
| 実施例 21 | 2-アリロ キシメチル- 2-エチル- 1,3-プロパ ンジオール | | | 厚さ 方向 | 3.2 | フィルム 面方向 | 2.5 | 0.8 | 0.9 | 4.7 |
| 実施例 22 | ジエチレング リコールエチ ルエーテルメ タクリレート | パーフルオロ オクチルエチ ルメタクリ レート :炭素数 10 | 親水性結合も しくは官能基 を有するモノ マー種変更 (溶解度パラ メータ変更) | 厚さ 方向 | 2.4 | フィルム 面方向 | 2.0 | 0.7 | 0.8 | 4.2 |
| 実施例 23 | 2-メタアク リロキシエチ ルアセトアセ テート | | | 厚さ 方向 | 3.4 | フィルム 面方向 | 3.5 | 0.8 | 0.8 | 5.1 |

【0314】

【表 7】

表 7

| | 親水性結合もしくは官能基を有するモノマー | 疎水基を側鎖に有するモノマー | 合成方法 (主な相違点) | 配向性 * 1 | | | | イオン伝導性 * 2 | | |
|-----------|---|---|---|----------|------------|-------------|------------|--------------------|---------------------|------------------|
| | | | | 側鎖部 | | 主鎖部 | | 25℃の イオン 伝導度 | -20℃ のイオン 伝導度 | 異方 イオン 伝導性 |
| | | | | 配向 方向 | ピーク 強度比 | 配向 方向 | ピーク 強度比 | | | |
| 実施例 24 | 2-アクリル アミドグリコ リックアシッ ドモノハイド レート | パーフルオロ オクチルエチ ルメタクリ レート :炭素数 10 | 親水性結合も しくは官能基 を有するモノ マー種変更 (溶解度パラ メータ変更) | 厚さ 方向 | 3.9 | フィルム 面方向 | 3.8 | 0.9 | 0.9 | 5.7 |
| 実施例 25 | 2-アリロ キシメチルー 2-エチルー 1,3-プロパ ンジオール | ドデシルメタ クリレート :炭素数 12 オクタデシル アクリレート :炭素数 18 | 疎水基を側鎖 に有するモノ マー種変更 (溶解度パラ メータ変更) | 厚さ 方向 | 4.7 | フィルム 面方向 | 6.1 | 1.0 | 1.0 | 7.4 |
| 実施例 26 | | | | 厚さ 方向 | 5.1 | フィルム 面方向 | 6.4 | 1.0 | 0.9 | 6.8 |

【0315】

【表 8】

表 8

| | 親水性結合も しくは官能基 を有する モノマー | 疎水基を側鎖 に有する モノマー | 合成方法 (主な相違点) | 配向性 * 1 | | | | イオン伝導性 * 2 | | |
|-----------|---|-----------------------------|--------------------------------------|----------|------------|-------------|------------|--------------------|---------------------|------------------|
| | | | | 側鎖部 | | 主鎖部 | | 25℃の イオン 伝導度 | -20℃ のイオン 伝導度 | 異方 イオン 伝導性 |
| | | | | 配向 方向 | ピーク 強度比 | 配向 方向 | ピーク 強度比 | | | |
| 実施例 27 | 2-アリロ キシメチル- 2-エチル- 1,3-プロパ ンジオール | ドデシルメタ クリレート 12 : 炭素数 | 可塑剤として の溶媒種変更 (溶解度パラ メータ変更) | 厚さ 方向 | 3.2 | フィルム 面方向 | 5.1 | 0.7 | 0.7 | 5.1 |
| 実施例 28 | | | | 厚さ 方向 | 3.9 | フィルム 面方向 | 5.5 | 1.0 | 0.9 | 6.3 |
| 実施例 29 | | | | 厚さ 方向 | 4.8 | フィルム 面方向 | 6.5 | 1.0 | 1.0 | 7.6 |
| 実施例 30 | | | | 厚さ 方向 | 4.5 | フィルム 面方向 | 6.3 | 0.8 | 0.9 | 7.1 |

【0316】

【表 9】

表 9

| | 親水性結合も しくは官能基 を有する モノマー | 疎水基を側鎖 に有する モノマー | 合成方法 (主な相違点) | 配向性 * 1 | | | | イオン伝導性 * 2 | | |
|-----------|----------------------------------|------------------------------------|---------------------|----------|------------|-------------|------------|--------------------|---------------------|------------------|
| | | | | 側鎖部 | | 主鎖部 | | 25℃の イオン 伝導度 | -20℃ のイオン 伝導度 | 異方 イオン 伝導性 |
| | | | | 配向 方向 | ピーク 強度比 | 配向 方向 | ピーク 強度比 | | | |
| 実施例 31 | グリセリン グリシジルエー テル | オクタデシル グリシジル エーテル :炭素数 18 | エポキシド モノマー 使用 | 厚さ 方向 | 1.6 | フィルム 面方向 | 1.7 | 0.7 | 0.7 | 2.9 |
| 比較例 1 | シアノエチル アクリレート | なし | | なし | 1.0 | なし | 1.0 | 0.6 | 0.4 | 1.0 |
| 比較例 2 | なし | ドデシルメタ クリレート :炭素数 12 | | なし | 1.0 | なし | 1.0 | 0.1 | 0.1 | 1.0 |
| 比較例 3 | 2-ヒドロキ シエチルア クリレート | メチルメタ クリレート | | なし | 1.0 | なし | 1.0 | 0.4 | 0.3 | 1.0 |

【0317】

【表 10】

表 10

| | 親水性結合も しくは官能基 を有する モノマー | 疎水基を側鎖 に有する モノマー | 合成方法 (主な相違点) | 配向性 * 1 | | | | イオン伝導性 * 2 | | |
|----------|---|---|-----------------|----------|------------|----------|------------|--------------------|---------------------|------------------|
| | | | | 側鎖部 | | 主鎖部 | | 25℃の イオン 伝導度 | -20℃ のイオン 伝導度 | 異方 イオン 伝導性 |
| | | | | 配向 方向 | ピーク 強度比 | 配向 方向 | ピーク 強度比 | | | |
| 比較例 4 | 2-メトキシ エトキシメタ クリレート +トリエチレ ングリコール モノメチル エーテルメタ クリレート | なし | | なし | 1.0 | なし | 1.0 | 0.5 | 0.5 | 1.0 |
| 比較例 5 | なし | フッ化ビニ リデン-ヘ キサフルオ ロプロピレ ン共重合体 | | なし | 1.0 | なし | 1.0 | 0.5 | 0.4 | 1.0 |

【0318】

【表 11】

表 11

| | 親水性結合も しくは官能基 を有する モノマー | 疎水基を側鎖 に有する モノマー | 合成方法 (主な相違点) | 配向性 * 1 | | | | イオン伝導性 * 2 | | |
|-----------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------|----------|------------|-------------|------------|--------------------|---------------------|------------------|
| | | | | 側鎖部 | | 主鎖部 | | 25℃の イオン 伝導度 | -20℃ のイオン 伝導度 | 異方 イオン 伝導性 |
| | | | | 配向 方向 | ピーク 強度比 | 配向 方向 | ピーク 強度比 | | | |
| 比較例 6 | ポリアクリロ ニトリル | なし | | なし | 1.0 | なし | 1.0 | 0.5 | 0.3 | 1.0 |
| 実施例 32 | グリセリング リシジルエー テル | ドデシルグ リシジルエ ーテル :炭素数 12 | 可塑剤無し | 厚さ 方向 | 1.6 | フィルム 面方向 | 1.7 | 1 | 0.9 | 2.8 |
| 比較例 7 | グリセリング リシジルエー テル | なし | 可塑剤無し | なし | 1.0 | なし | 1.0 | 0.3 | 0.2 | 1.0 |

【0319】

【表 12】

表 12

| | 親水性結合も しくは官能基 を有する モノマー | 疎水基を側鎖 に有する モノマー | 合成方法 (主な相違点) | 配向性 * 1 | | | | イオン伝導性 * 2 | | |
|-----------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------|----------|------------|-------------|------------|--------------------|---------------------|------------------|
| | | | | 側鎖部 | | 主鎖部 | | 25℃の イオン 伝導度 | -20℃ のイオン 伝導度 | 異方 イオン 伝導性 |
| | | | | 配向 方向 | ピーク 強度比 | 配向 方向 | ピーク 強度比 | | | |
| 実施例 33 | ビニルホルム アミド | オクタデシル アクリレート :炭素数 18 | 可塑剤に 水使用 | 厚さ 方向 | 4.5 | フィルム 面方向 | 3.9 | 1 | 0.9 | 7.3 |
| 実施例 34 | アリルアミン | ドデシルアク リレート :炭素数 12 | 可塑剤に 水使用 | 厚さ 方向 | 3.4 | フィルム 面方向 | 2.6 | 0.9 | 0.9 | 5.2 |
| 比較例 8 | ビニルホルム アミド | なし | 可塑剤に 水使用 | なし | 1.0 | なし | 1.0 | 0.5 | 0.4 | 1.0 |

【0320】

(注)

* 1. 配向性

実施例 1 の項に記載した方法で、イオン伝導構造体のフィルム面に対して平行方向や厚さ方向を含むあらゆる方向から X 線小角散乱測定装置で測定を行い、側鎖部及び主鎖部に相当するピークが最も強くなる方向をそれぞれの配向方向とした。またピーク強度比はその最も強いピーク強度を持つ方向の、最もピーク強度の弱い方向に対しするピーク強度比を示した。

【 0 3 2 1 】

* 2. イオン伝導性

イオン伝導度は、実施例 1 の項に記載した方法で、25℃と-20℃の場合のイオン伝導構造体の厚さ方向のインピーダンスを測定し、インピーダンス値からイオン伝導度をそれぞれ算出した。実施例 2～31 及び比較例 1～6 は実施例 1 を基準とし、比較例 7 は実施例 32 を基準とし、実施例 34 及び比較例 8 は実施例 33 を基準として比較評価した。

【 0 3 2 2 】

異方イオン伝導性は、実施例 1 の項に記載した方法で、イオン伝導構造体の厚さ方向とフィルム面方向のイオン伝導度をそれぞれ測定し、フィルム面方向に対する厚さ方向のイオン伝導度を以下のように表した。

異方イオン伝導性 = $\frac{\text{イオン伝導構造体のフィルム面に垂直な方向のイオン伝導度}}{\text{イオン伝導構造体のフィルム面に平行な方向のイオン伝導度}}$

実施例 35～36

実施例 1 及び 2 で合成したイオン伝導構造体を使用し、以下の方法でシート形電池を作製した。実施例 35 では実施例 1 で合成したイオン伝導構造体を使用し実施例 36 では実施例 2 で合成したイオン伝導構造体を使用した。その後、得られた電池の容量試験とサイクル寿命の充放電試験を行ったところ、比較例に比べて高容量でサイクル寿命が良好な結果が得られた。この結果は下記表 13～14 に表した。

【 0 3 2 3 】

(二次電池の作製)

先ず、負極と正極の調製を行い、イオン伝導構造体の両面に負極と正極を対向させ貼り合わせた後、ポリプロピレン／アルミニウム箔／ポリエチレンテレフタレート（PET）のラミネートフィルムである防湿性フィルムで密閉して、シート形電池を作製した。作製手順を図 4 を参照して以下に説明する。

【0324】

（1）負極 404 の作製手順

アルゴンガス気流中 2000℃ で熱処理した天然黒鉛の微粉末 90 部にポリフッ化ビニリデン粉 10 部を混合した後、N-メチル-2-ピロリドン 100 部を添加してペーストを調整した。得られたペーストを、銅箔である集電体 402 に塗布し、150℃ で減圧乾燥した。次いで、所定のサイズに切断し、ニッケル線のリードをスポット溶接で上記電極に接続し、負極 404 を得た。

【0325】

（2）正極 407 の作製手順

コバルト酸リチウム粉末 90 部に、アセチレンブラック 5 部、ポリフッ化ビニリデン 5 部を混合した後、N-メチル-2-ピロリドン 100 部を添加してペーストを調整した。得られたペーストを、アルミニウム箔である集電体 406 に塗布して乾燥した後、ロールプレス機で正極活物質層をプレスした。さらに、アルミニウムのリードを超音波溶接機で接続し、150℃ で減圧乾燥して正極 407 を得た。

【0326】

（3）二次電池の組み立て

すべての操作はアルゴンガス雰囲気下で行った。

上記（1）及び（2）で得られた負極と正極の活物質層にさらに、テトラフルオロホウ酸リチウムを体積比 1 : 1 のプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒に溶解させた 1 モル／リットルの電解液を含浸保持させた後、上記で得られたイオン伝導構造体の両面に負極と正極を対向させて張り合わせた。ただし、リード部は重なって短絡しないようにした。

【0327】

ポリプロピレン／アルミニウム箔／ポリエチレンテレフタレート（PET）のラミネート

フィルムである防湿性フィルム 2 枚で、張り合わせた負極と正極をサンドイッチした後、真空ポンプから成る排気装置が接続された減圧装置に挿入して減圧雰囲気にして、ガスを抜いた後、防湿性フィルムのエッジ部を加熱溶着して密閉して、図 4 に示すシート形電池を作製した。

【 0 3 2 8 】

実施例 3 7

実施例 3 7 では、実施例 3 5 で使用した負極及び正極にイオン伝導構造体を含むさせる処理を行って以下のようにシート形電池を作製した。

【 0 3 2 9 】

(負極及び正極の処理)

シアノエチルアクリレート 6 0 部、 n -ドデシルメタクリレート 4 0 部、ポリエチレングリコールジメタクリレート (エチレンオキサイド数 = 1 3) 2 部及びラジカル重合開始剤の 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 0. 0 4 部と、テトラフルオロホウ酸リチウムを体積比 1 : 1 のプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒に溶解させた 1 モル/リットルの電解液とを混合した混合溶液を、実施例 3 5 で使用した負極及び正極に含浸させ、 10 mW/cm^2 の紫外線を 1 時間照射して重合反応を行い、電極活物質層中にイオン伝導構造体を含有する電極を作製した。

【 0 3 3 0 】

(二次電池の作製)

実施例 3 5 と同様に、実施例 1 で合成したイオン伝導構造体の両面に、上記方法で処理を行った負極と正極を対向させ貼り合わせた後、ポリプロピレン/アルミニウム箔/ポリエチレンテレフタレートのラミネートフィルムである防湿性フィルムで密閉して、シート形電池を作製した。

【 0 3 3 1 】

このようにして得られた電池を実施例 3 5 と同様に、電池の容量試験とサイクル寿命の充放電試験を行ったところ、比較例に比べて高容量でサイクル寿命が良好な結果が得られた。この結果は下記表 1 3 に表した。

【 0 3 3 2 】

実施例 3 8

実施例 3 8 では、実施例 3 5 で使用した負極及び正極上にイオン伝導構造体を形成し、以下のようにシート形電池を作製した。

【0 3 3 3】

(負極及び正極上でのイオン伝導構造体の形成)

実施例 3 5 で使用した負極及び正極それぞれの電極上に、テフロン製のスペーサー (厚さ $50\ \mu\text{m}$) を設け、実施例 1 で使用したフッ素樹脂層を片面に形成した石英ガラス板をフッ素樹脂層が電極に対向するように配置してスペーサーのギャップを有するセルを作製した。この電極と石英ガラス板の間に、実施例 1 で使用したシアノエチルアクリレート、 n -ドデシルメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン及びエタノールの混合液を挿入した。次いで実施例 1 と同様に、上記のセルを 40°C に加温して $10\ \text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を 1 時間照射して重合反応を行った後、セル内から重合生成物を取り出し凍結乾燥機にて溶媒を除去し、プロピレンカーボネート 6 1 部とエチレンカーボネート 6 1 部及び支持電解質であるテトラフルオロホウ酸リチウム 1 3 部の比率で混合して得られた電解液中に浸漬して、電解液で飽和状態になるまで (電解液吸液後の重量が一定になるまで) 膨潤させた。

【0 3 3 4】

(二次電池の作製)

実施例 3 5 と同様に、上記方法で処理を行った負極と正極を対向させ貼り合わせた後、ポリプロピレン/アルミニウム箔/ポリエチレンテレフタレートのラミネートフィルムである防湿性フィルムで密閉して、シート形電池を作製した。

【0 3 3 5】

このようにして得られた電池を実施例 3 5 と同様に、電池の容量試験とサイクル寿命の充放電試験を行ったところ、比較例に比べて高容量でサイクル寿命が良好な結果が得られた。この結果は下記表 1 3 に表した。

【0 3 3 6】

実施例 3 9

実施例 3 9 では、実施例 3 5 で使用した負極及び正極を使用し、負極と正極間

で以下のようにイオン伝導構造体を形成して、シート形電池を作製した。

【0337】

(二次電池の作製)

実施例35で使用した負極上に、スパーサーのシリカビーズ（粒径50 μ m）を塗布し、実施例35で使用した正極を電極活物質層が対向するように配置した。この電極積層体の負極と正極の間に、シアノエチルアクリレート60部、 n -ドデシルメタクリレート40部、ポリエチレングリコールジメタクリレート（エチレンオキサイド数=13）2部、ラジカル重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル0.02部と、テトラフルオロホウ酸リチウムを体積比1:1のプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒に溶解させた1モル/リットルの電解液300部の混合溶液を挿入した。次いで、上記の電極積層体の厚さ方向に対して平行に1テラスの磁場を印加しながら70℃に加熱して1時間重合反応を行った。その後、この電極積層体を、実施例35と同様に、ポリプロピレン/アルミニウム箔/ポリエチレンテレフタレートのラミネートフィルムである防湿性フィルムで密閉して、シート形電池を作製した。

【0338】

このようにして得られた電池を実施例35と同様に、電池の容量試験とサイクル寿命の充放電試験を行ったところ、比較例に比べて高容量でサイクル寿命が良好な結果が得られた。この結果は下記表13に表した。

【0339】

実施例40

実施例40では、下記方法で作製した負極を使用し、正極には実施例37の物を使用して、以下のようにシート形電池を作製した。

【0340】

(負極の作製)

スズ67部とコバルト22部を遊星ボールミルで10時間混合したスズ-コバルト合金と、天然黒鉛の微粉末6部、ポリビニルアルコール3部、カルボキシメチルセルロース2部と水70部を混合してペーストを調整した。得られたペーストを、銅箔である集電体402に塗布し、150℃で減圧乾燥した。次いで、所

定のサイズに切断し、ニッケル線のリードをスポット溶接で上記電極に接続し、負極 4.04 を得た。

【0341】

この得られた負極上に、シアノエチルアクリレート 71 部、n-ドデシルメタクリレート 40 部、ポリエチレングリコールジメタクリレート（エチレンオキシド数 = 13）2 部及びラジカル重合開始剤の 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 0.04 部と、テトラフルオロホウ酸リチウムを体積比 1 : 1 のプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒に溶解させた 1 モル／リットルの電解液とを混合した混合溶液を塗布し、 10 mW/cm^2 の紫外線を 1 時間照射して重合反応を行い、電極活物質層中にイオン伝導構造体を含有する電極を作製した。

【0342】

（二次電池の作製）

実施例 37 と同様に、実施例 1 で合成したイオン伝導構造体の両面に、上記方法で作製した負極と実施例 37 で使用した正極を対向させ貼り合わせた後、ポリプロピレン／アルミニウム箔／ポリエチレンテレフタレートのラミネートフィルムである防湿性フィルムで密閉して、シート形電池を作製した。

【0343】

このようにして得られた電池を実施例 35 と同様に、電池の容量試験とサイクル寿命の充放電試験を行ったところ、比較例に比べて高容量でサイクル寿命が良好な結果が得られた。この結果は下記表 13 に表した。

【0344】

実施例 41

実施例 41 では、実施例 40 と異なる方法で作製した負極を使用し、正極には実施例 37 の物を使用して、以下のようにシート形電池を作製した。

【0345】

（負極の作製）

実施例 1 で合成した高分子マトリックスを粉碎した粉末 5 部、実施例 40 で使用したスズ-コバルト合金 84 部と、天然黒鉛の微粉末 6 部、ポリビニルアルコ

ール 3 部、カルボキシメチルセルロース 2 部と水 7 0 部を混合してペーストを調整した。得られたペーストを、銅箔である集電体 4 0 2 に塗布し、1 5 0℃で減圧乾燥した。次いで、所定のサイズに切断し、ニッケル線のリードをスポット溶接で上記電極に接続し、負極 4 0 4 を得た。

【 0 3 4 6 】

得られた負極を、テトラフルオロホウ酸リチウムを体積比 1 : 1 のプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒に溶解させた 1 モル／リットルの電解液中に 1 日間浸漬して、電極活物質層中にイオン伝導構造体を含有する電極を作製した。

【 0 3 4 7 】

(二次電池の作製)

実施例 3 7 と同様に、実施例 1 で合成したイオン伝導構造体の両面に、上記方法で作製した負極と実施例 3 7 で使用した正極を対向させ貼り合わせた後、ポリプロピレン／アルミニウム箔／ポリエチレンテレフタレートのラミネートフィルムである防湿性フィルムで密閉して、シート形電池を作製した。

【 0 3 4 8 】

このようにして得られた電池を実施例 3 5 と同様に、電池の容量試験とサイクル寿命の充放電試験を行ったところ、比較例に比べて高容量でサイクル寿命が良好な結果が得られた。この結果は下記表 1 3 に表した。

【 0 3 4 9 】

比較例 9 ～ 1 0

比較例 1 及び 6 で合成したイオン伝導構造体を使用し、実施例 3 5 と同様の方法でシート形電池を作製した。比較例 9 では比較例 1 で合成したイオン伝導構造体を使用し比較例 1 0 では比較例 6 で合成したイオン伝導構造体を使用した。その後、得られた電池の充放電試験を行ったところ、実施例に比べて容量及びサイクル寿命が悪く、特に低温時の容量が大きく低下した。この結果は下記表 1 4 に表した。

【 0 3 5 0 】

比較例 1 1

イオン伝導構造体の代わりに電解液を使用し、以下の方法でシート形電池を作製し、その後得られた電池の充放電試験を行った。この結果は下記表 1 4 に表した。

【 0 3 5 1 】

(二次電池の作製)

先ず、負極と正極の調製を実施例 3 5 と同様に行い、ポリエチレンの多孔質フィルム の両面に負極と正極を対向させ貼り合わせ、テトラフルオロホウ酸リチウムを体積比 1 : 1 のプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒に溶解させた 1 モル / リットルの電解液を含浸保持させた後、ポリプロピレン / アルミニウム箔 / ポリエチレンテレフタレートのラミネートフィルムである防湿性フィルムで密閉して、シート形電池を作製した。なお、正極及び負極は実施例 3 5 と同様の物を使用した。

【 0 3 5 2 】

実施例 4 2

実施例 3 3 で合成したイオン伝導構造体を使用し、以下の方法で図 4 に示したようなシート形のニッケル-水素二次電池シート形電池を作製した。その後、得られた電池の容量試験とサイクル寿命の充放電試験を行ったところ、比較例 1 2 に比べて高容量でサイクル寿命が良好な結果が得られた。この結果は下記表 1 4 に表した。

【 0 3 5 3 】

(二次電池の作製)

先ず、負極と正極の調製を行い、イオン伝導構造体の両面に負極と正極を対向させ貼り合わせた後、防湿性フィルムで密閉して、シート形電池を作製した。作製手順を図 4 を参照して以下に説明する。

【 0 3 5 4 】

(1) 負極 4 0 4 の作製

高周波溶融で得られた Mg 2 Ni 合金粉とニッケル粉をモル比 1 : 1 に混合した後、遊星ボールミルで混合し非晶質化したマグネシウム-ニッケル合金粉を調製した。次に、導電補助剤として上記非晶質化したマグネシウム-ニッケル合金

粉に対して重量比3の銅粉を混合し、この混合粉をニッケルのパンチングメタルにローラープレスで圧着し、所定の大きさに切断し、ニッケル線のリードをスポット溶接で上記電極に接続し、負極404を得た。

【0355】

(2) 正極407の作製

水酸化ニッケル粉92%、酸化コバルト粉2%を混合後、結着剤としてカルボキシメチルセルロースが6%になるようにカルボキシメチルセルロース2重量%の水溶液を用いてペーストを得る。このペーストを厚さ1.5mm孔径200ミクロン多孔度95%の発泡状ニッケル基板609に充填塗着し、120℃1時間乾燥した。得られた電極は加圧して厚さを調整した。次いで、所定の大きさに切断し、ニッケル線のリードをスポット溶接で上記電極に接続し、正極407を得た。

【0356】

(3) 二次電池の組み立て

上記(1)及び(2)で得られた負極と正極の活物質層にさらに、30%水酸化カリウム水溶液を含浸保持させた後、上記で得られた高分子固体電解質の両面に負極と正極を対向させて張り合わせた。ただし、リード部は重なって短絡しないようにした。

【0357】

ポリプロピレン/アルミニウム箔/ポリエチレンテレフタレートのラミネートフィルムである防湿性フィルム2枚で、張り合わせた負極と正極をサンドイッチした後、真空ポンプから成る排気装置が接続された減圧装置に挿入して減圧雰囲気にして、ガスを抜いた後、防湿性フィルムのエッジ部を溶着して密閉して、図4に示すシート形電池を作製した。

【0358】

比較例12

比較例8で合成したイオン伝導構造体を使用し、実施例42と同様の方法でシート形電池を作製した。その後、得られた電池の充放電試験を行ったところ、実施例42に比べて容量及びサイクル寿命が悪く、特に低温時の容量が大きく低下

した。この結果は下記表 1 4 に表した。

【0 3 5 9】

〔評価 2〕

表 1 3, 1 4 は、実施例 3 5 ~ 4 2 及び比較例 9 ~ 1 2 で作製した二次電池の充放電性能をまとめたものである。表 1 3, 1 4 は、実施例 3 5 及び 4 2 の結果を基準として各実施例および比較例を比較した値として記載したもので、実施例 3 6 ~ 4 1 と比較例 9 ~ 1 1 は実施例 3 5 を基準とし、比較例 1 2 は実施例 4 2 を基準としたものである。

【0 3 6 0】

その結果、表 1 3, 1 4 に記載したように実施例の二次電池は、すべて、容量及びサイクル寿命が良好で、さらに大電流で放電した時の容量が格段に良好な二次電池が得られることが解った。また、実施例の二次電池は低温時においても比較例 1 1 の電解液を使用した液系の二次電池と同等の充放電特性を持つことが解った。

【0 3 6 1】

【表 1 3】

表 13

| | 二次電池作製方法 (主な相違点) | 25℃での容量試験 * 3 | | - 20℃ での 容量試験 * 3 | サイクル 寿命 * 4 |
|-----------|---------------------------------|------------------|---------------|----------------------------|-------------------|
| | | 1C 放電 での容量 | 3C 放電 での容量 | | |
| 実施例 35 | 実施例 1 のイオン 伝導構造体 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 実施例 36 | 実施例 2 のイオン 伝導構造体 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 0.9 |
| 実施例 37 | 電極活物質層 にイオン伝導 構造体を添加 | 1.0 | 1.1 | 1.1 | 1.2 |
| 実施例 38 | 電極上にイオン 伝導構造体を形成 | 1.1 | 1.1 | 1.2 | 1.3 |
| 実施例 39 | 電極間でイオン 伝導構造体を作製 | 1.0 | 0.9 | 0.8 | 0.9 |
| 実施例 40 | 負極活物質種変更 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.0 |
| 実施例 41 | イオン伝導構造体 と電極活物質を混 合して電極作製 | 1.2 | 1.3 | 1.3 | 1.2 |

【 0 3 6 2 】

【表 1 4】

表 14

| | 二次電池作製方法 (主な相違点) | 25℃での容量試験 * 3 | | - 20℃ での 容量試験 * 3 | サイクル 寿命 * 4 |
|-----------|-------------------------|------------------|---------------|----------------------------|-------------------|
| | | 1C 放電 での容量 | 3C 放電 での容量 | | |
| 比較例 9 | 比較例 1 のイオン 伝導構造体使用 | 0.9 | 0.5 | 0.4 | 0.8 |
| 比較例 10 | 比較例 6 のイオン 伝導構造体使用 | 0.9 | 0.3 | 0.2 | 0.8 |
| 比較例 11 | 液系の二次電池 | 1.0 | 1.2 | 1.3 | 1.0 |
| 実施例 42 | 実施例 33 のイオン 伝導構造体を使用 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 比較例 12 | 比較例 8 のイオン 伝導構造体を使用 | 1.0 | 0.6 | 0.5 | 0.9 |

【0 3 6 3】

(注)

* 3. 容量試験

各電池を 25℃環境下 0.2C (正極の活物質質量から算出した容量/時間の 0.5 倍の電流) の電流値で 5 時間充電した後、同じ電流値で実施例 35 から 41 と比較例 9 から 11 は 2.5V まで、実施例 42 と比較例 12 は 1.0V まで放電するサイクルを 3 回繰り返した。その後 4 サイクル目として、25℃環境下 0.2C の電流値で 5 時間充電し、それぞれ 25℃の環境下 1C の電流値で 2.5V 及び 1.0V まで放電した。次いで、0.2C の電流値でそれぞれ充放電を

3 サイクル繰り返し、8 サイクル目として、25℃環境下0.2Cの電流値で5時間充電し、それぞれ25℃の環境下3Cの電流値で2.5V及び1.0Vまで放電した。さらに、9 サイクル目として、25℃環境下0.2Cの電流値で5時間充電した後、各電池を-20℃に冷却し1Cの電流値で2.5V及び1.0Vまで放電した。この時の放電量を充電容量に対する放電容量の割合で評価した。

【0364】

放電量 = 4 (または8, 9) サイクル目の放電容量 (mAh) / 4 (または8, 9) サイクル目の充電容量 (mAh)

なお、実施例36～41及び比較例9～11は実施例35を基準とし、比較例12は実施例42を基準として比較評価した。

【0365】

* 4. サイクル寿命

サイクル寿命は、容量試験で得られた3サイクル目の放電電気容量を基準として、0.5Cの充放電と、10分の休憩時間からなるサイクルを1サイクルとして行い、電池容量の60%を下回ったサイクル回数により評価した。なお、実施例36～41及び比較例9～11は実施例35を基準とし、比較例12は実施例42を基準として比較評価した。

【0366】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、イオン伝導性が高く機械的強度に優れたイオン伝導構造体が提供される。

さらに本発明のイオン伝導構造体を二次電池に適用することでサイクル寿命が長くエネルギー密度の高い性能劣化の少ない二次電池の提供が可能になる。

また、本発明の製造方法によれば、上記のイオン伝導構造体および二次電池を容易に提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のイオン伝導構造体の高分子構造を模式的に示す図である。

【図2】

本発明の製造方法を示したフローチャート図である。

【図 3】

本発明の製造方法で使用する重合容器を模式的に示す図である。

【図 4】

本発明の二次電池の一態様を示す断面図である。

【図 5】

本発明の二次電池の他の態様を示す断面図である。

【図 6】

本発明の実施例 1 で作製したイオン伝導構造体の X 線小角散乱測定のプロファイル図である。

【図 7】

実施例においてイオン伝導構造体のインピーダンスを測定するための系を模式的に示す図である。

【図 8】

本発明のイオン伝導構造体を構成する疎水性セグメントの疎水基の炭素数とイオン伝導構造体の配向性との相関を表した図である。

【図 9】

本発明の実施例 1 及び 3 と比較例 1 及び 6 で作製したイオン伝導構造体の温度とイオン伝導度の相関を表した図である。

【符号の説明】

- 1 0 1 主鎖
- 1 0 2 側鎖
- 1 0 3 親水性官能基
- 1 0 4 架橋結合
- 1 0 5 イオン伝導経路
- 3 0 1 重合容器
- 3 0 2 温度調節装置
- 3 0 3 光エネルギー照射装置
- 3 0 4 混合物

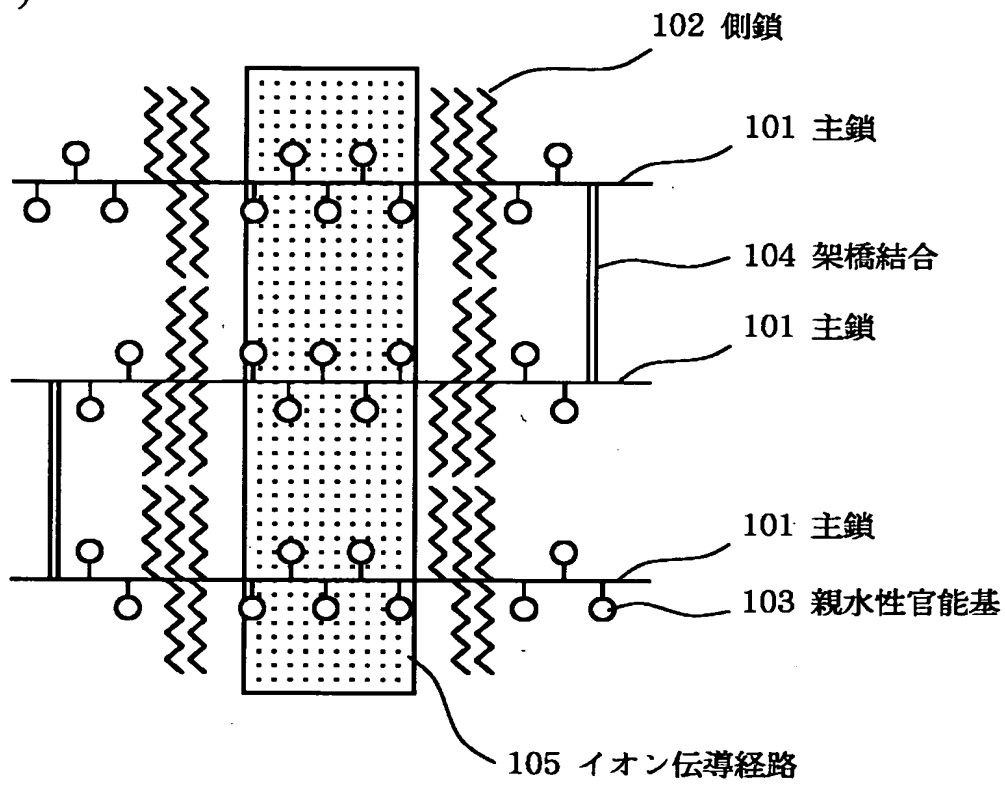
- 401, 502, 701 イオン伝導構造体
- 402 負極集電体
- 403 負極活物質
- 404, 501 負極
- 405 正極活物質
- 406 正極集電体
- 407, 503 正極
- 408 電池ハウジング (外装材)
- 409 電極積層体
- 504 負極缶 (負極端子)
- 505 正極缶 (正極端子)
- 506 ガスケット
- 702 電極
- 703 インピーダンス測定装置

【書類名】

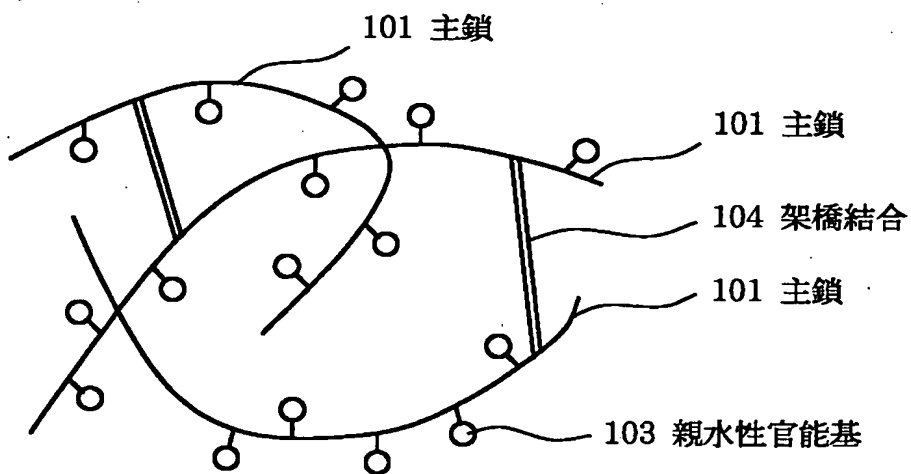
図面

【図1】

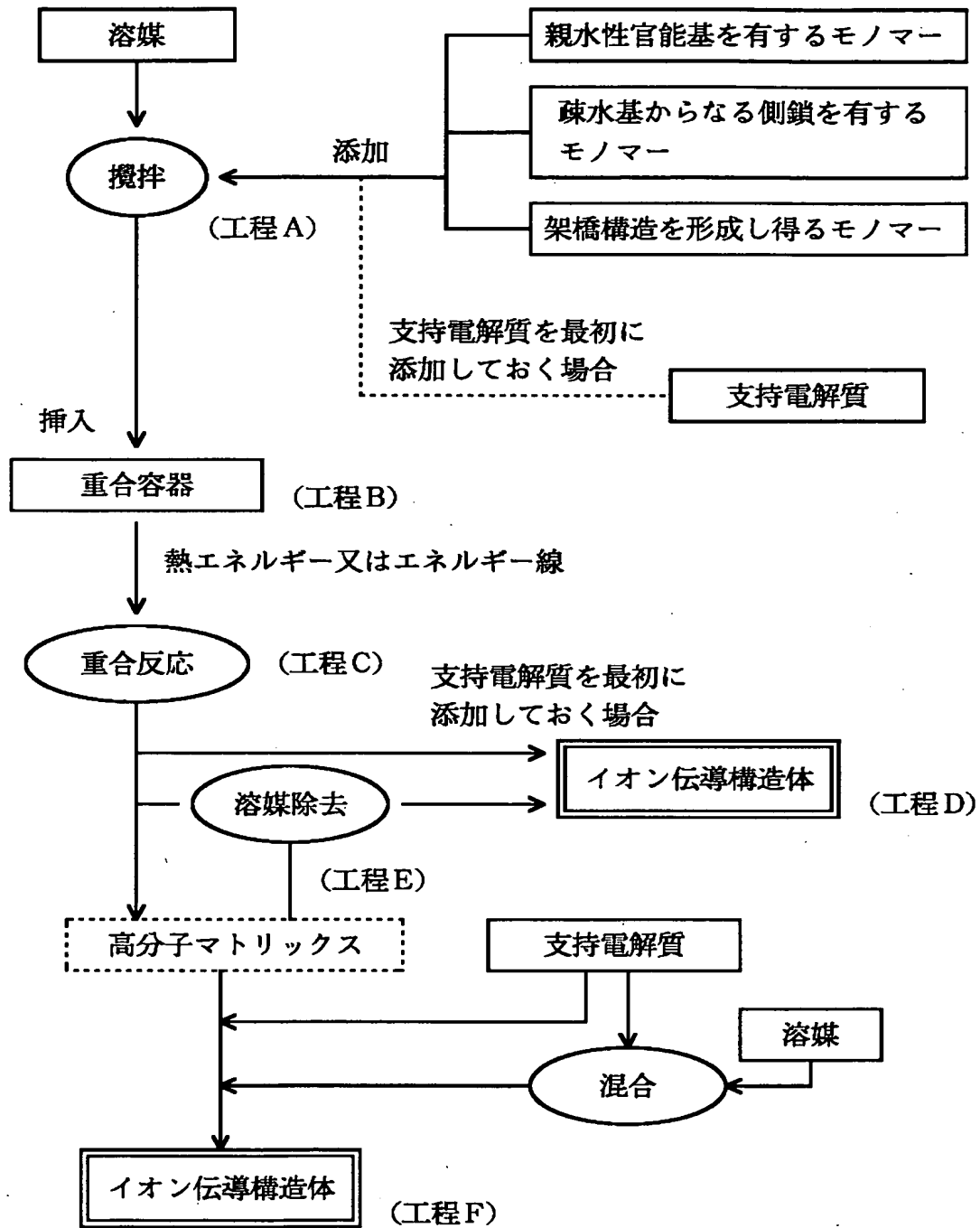
(a)



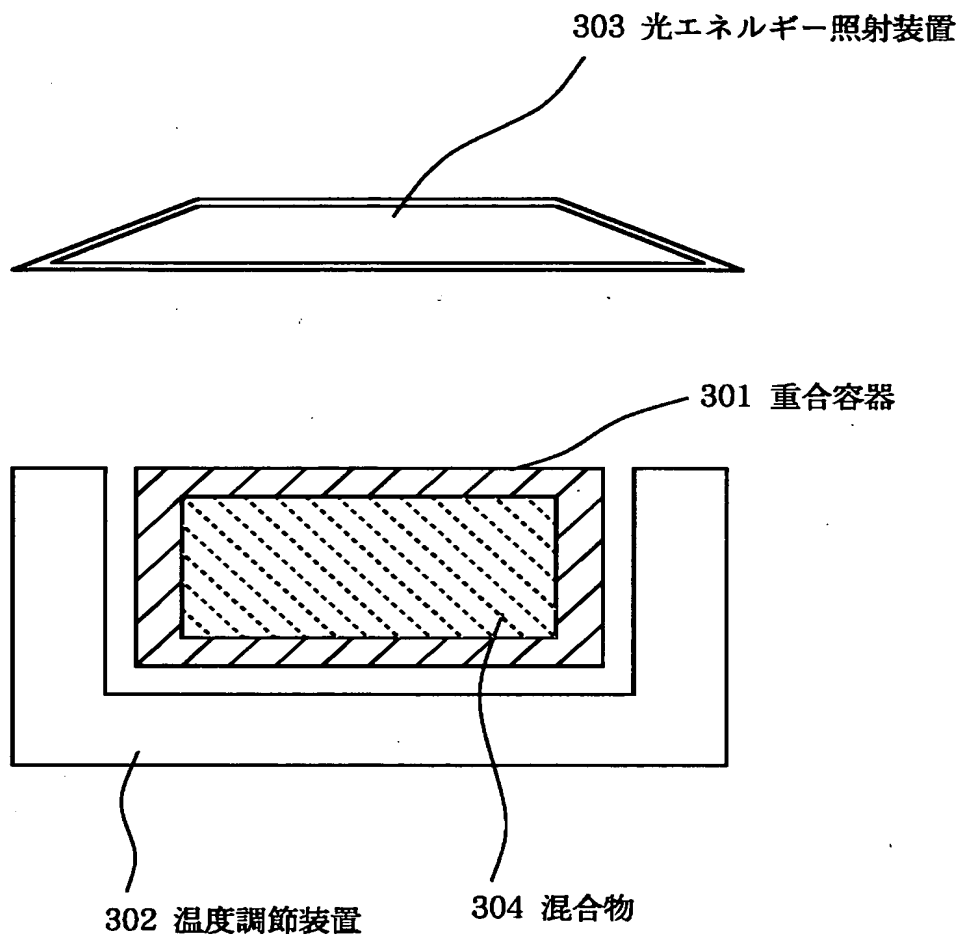
(b)



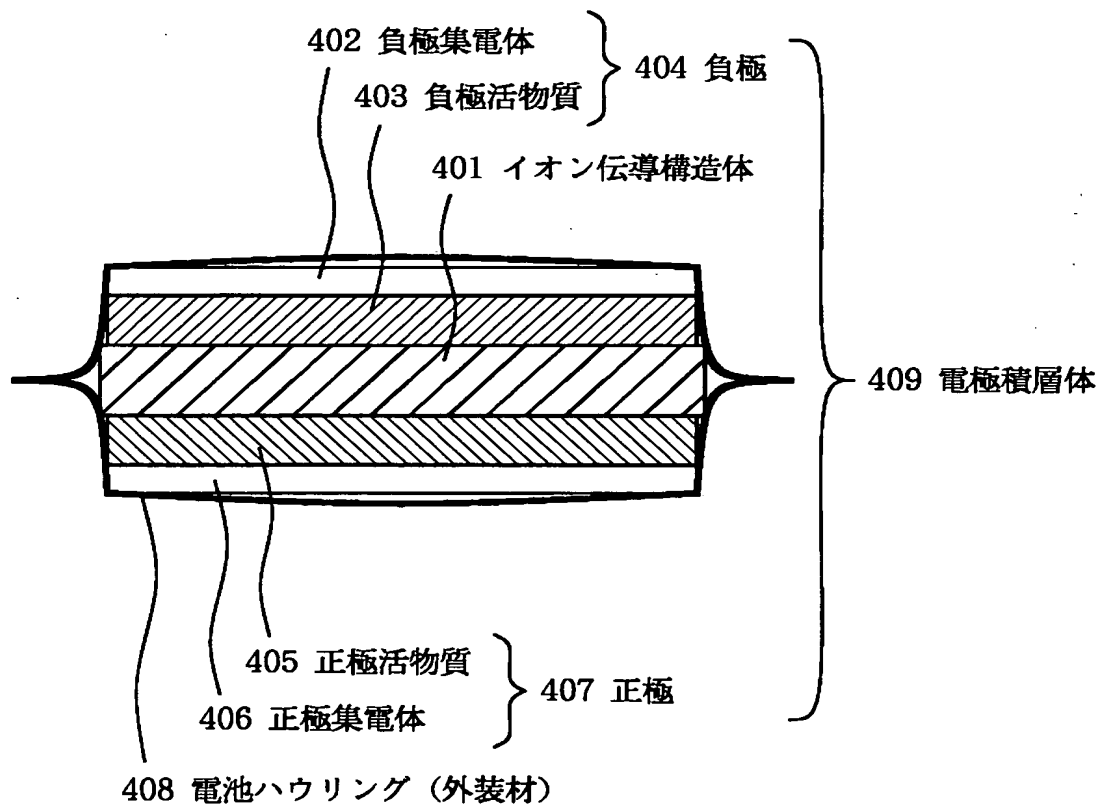
【図 2】



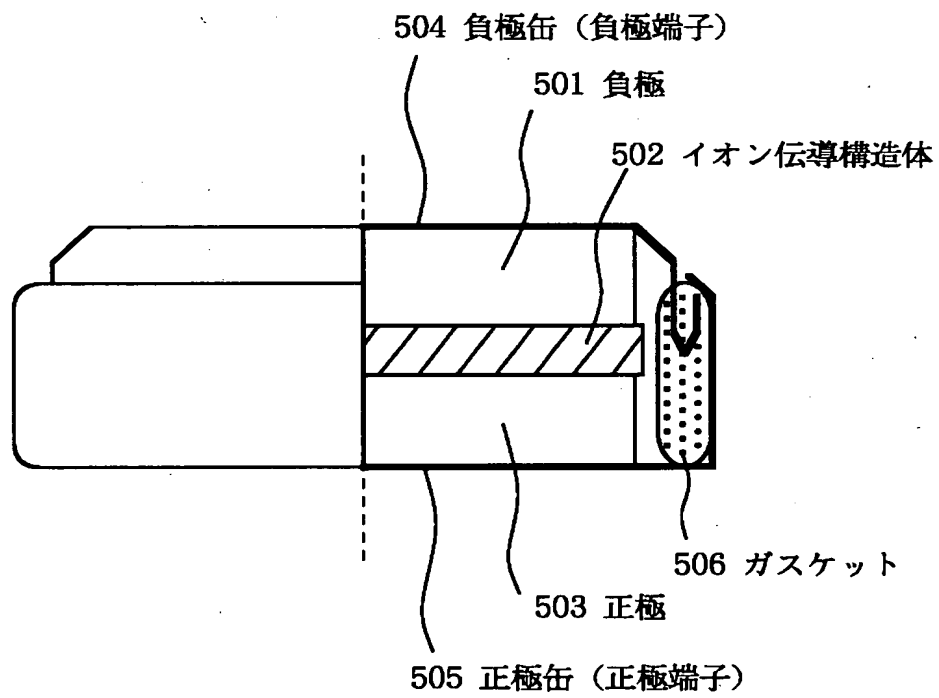
【図 3】



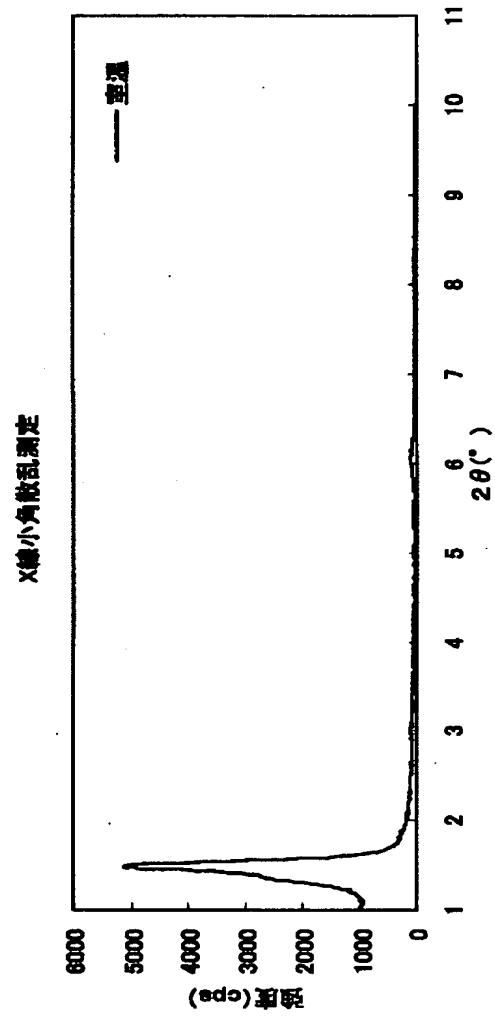
【図 4】



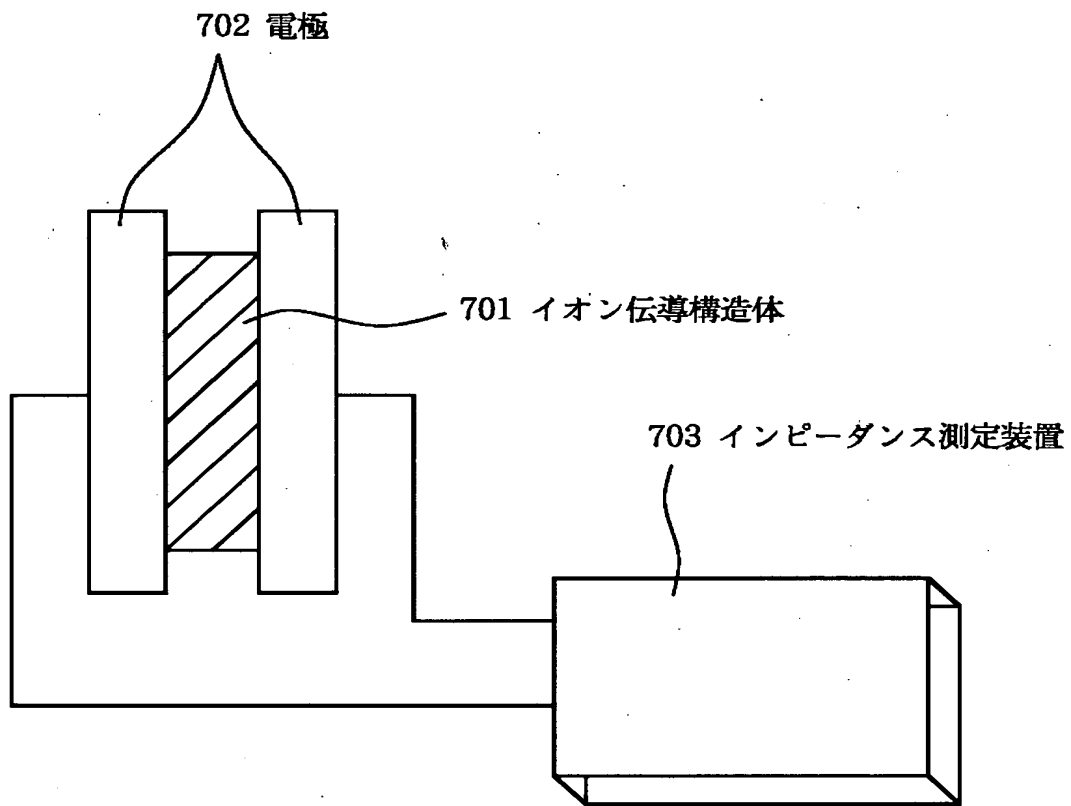
【図 5】



【図 6】

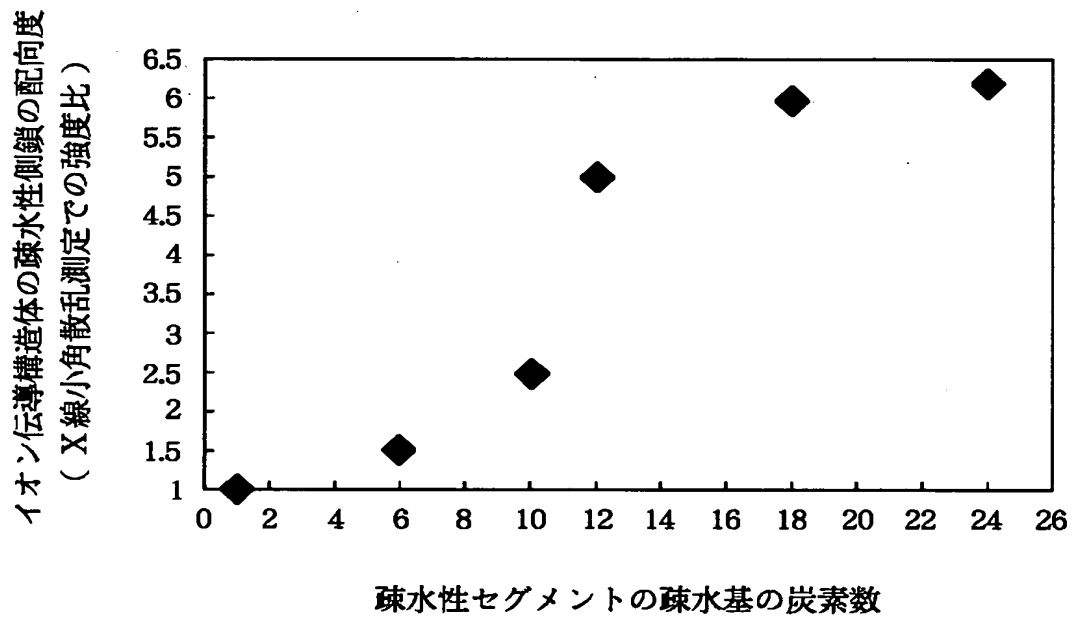


【図 7】

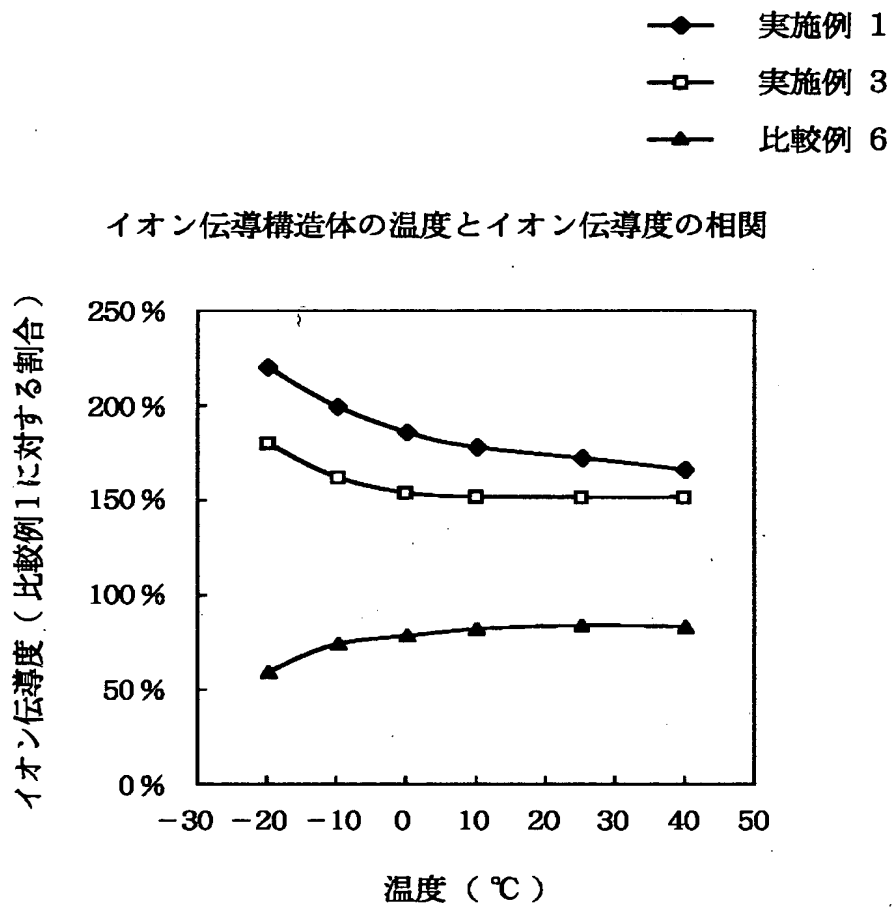


【図 8】

疎水性セグメントの疎水基の炭素数とイオン伝導構造体の配向性との相関



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高イオン伝導性で充放電効率の高いイオン伝導構造体及びそれを用いた二次電池を提供する。

【解決手段】 高分子マトリックス及び支持電解質から主としてなり、高分子マトリックスが親水性セグメントと疎水基からなる側鎖を有する疎水性セグメントから構成された架橋構造を有する高分子鎖から構成され、該高分子鎖の主鎖部と疎水性セグメントの側鎖部が配向性を有するイオン伝導構造体、及び対向して設けられる正極及び負極の間に前記イオン伝導構造体を負極面と正極面とを結ぶ方向にイオン伝導度が高くなるように配置してなる二次電池。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名 キヤノン株式会社